

Reg.-Nr.: MF110102
 Kurztitel: posiba-flex
 Laufzeit: 01.01.2012-31.12.2013

Name und Anschrift des Zuwendungsempfängers

TITK e.V.
 Breitscheidstraße 97
 07407 Rudolstadt

Kurzfassung (Zielstellung, technische und wirtschaftliche Ergebnisse)

Polymerbasierte Elektronik steht aufgrund ihres ungeheuren Potentials, den Lebensstandard der Menschen vielfältig erhöhen zu können, sehr im derzeitigen Fokus der Wissenschaft und des gesellschaftlichen Interesses. Um die polymerbedingten Vorteile, wie mechanische Flexibilität und dünne materialsparende Schichten, ausnutzen zu können, müssen sich gegenwärtig Technologien (PLED, OPV, etc.) der großen Herausforderung stellen, die Langzeitstabilität mittels Hochbarriereverkapselung (Schutz vor O₂ und H₂O) zu verbessern. Hier setzte das Projekt mit dem Ziel an, derartige Multilayerfolien auf Basis von Polysilazanen zu entwickeln, die durch energie- und ressourcenschonende Herstellung über R2R-Nassbeschichtung (reel-to-reel) sowie Transparenz und Flexibilität bestechen.

Das Basismaterial des Projektes war Perhydropolysilazan (PHPS), welches den Vorteil besitzt, über Nassbeschichtung appliziert eine transparente anorganische Barrierschicht (SiO_x) auszubilden – „Glas aus Lösung“ (!). Die organischen Zwischenschichten der hergestellten Multilayeraufbauten bildeten kommerzielle Lacke, die sehr dünn (unterer µm-Bereich) aufgetragen wurden. Zum großflächigen Aufbringen aller erforderlichen Materialien wurde im Rahmen des Projektes das kontinuierliche Beschichten an der TITK-eigenen Laborbeschichtungsanlage LBA-200 erfolgreich angewendet und getestet. Bei diesem als „R2R-Coating“ (reel-to-reel oder Rolle-zu-Rolle) bezeichneten Verfahren finden alle erforderlichen Schritte der Schichtformung, wie Aktivieren, Antrag der Beschichtungsmittel im Slot-die-coating-Verfahren bis hin zur Trocknen/Härtung innerhalb eines kontinuierlichen Prozesses zwischen Abwicklung (Rolle) der Basisfolie bis zu deren Aufwicklung (Rolle) mit der neu generierten Oberfläche statt. Ausgehend von guten Barriereverbunden, hergestellt über Spincoating, gelang im Projekt deren Übertrag in den R2R-Modus. Es ließen sich optisch hoch-transparente Filme – teils sogar Transmissionsverbesserung aufgrund minimierter Reflexion – bei Erhalt der mechanischen Flexibilität herstellen. Bereits eine einfache Beschichtung mit 600 nm PHPS führte auf PET zu extrem verminderten Sauerstoffdurchlässigkeiten von unbeschichtet 10,8 cm³/ (m² d bar) auf 0,09 cm³/ (m² d bar) mit Barrierschicht. Mit einer zweiten organischen Schicht darauf, spätestens jedoch nach Applikation einer dritten, dann wieder SiO_x, sinken die Werte unter die in dem Fall messbare Nachweisgrenze von 0,05 cm³/ (m² d bar) (Mocon Oxtran, 23°C und 50% rH, nach ASTM D-3985 u. DIN 53380-3). Ein zusätzlicher Aspekt bezüglich der organischen Schichten sowohl für die Oberfläche als auch als Zwischenschicht war im Projekt, eigenes, bestehendes Know-how zur Synthese von Spezialpolymeren und im Besonderen zur Funktionalisierung von 2-Oxazolinen zu nutzen, um funktionell ausgestattete Poly(2-oxazolin)e herzustellen. Nach Monomersynthese bei entsprechend geschickter Wahl der Seitenketten (R) und Identifizieren geeigneter Polymerisationsbedingungen konnten im Ergebnis eine Vielzahl variabel funktionalisierter Polyoxazoline dargestellt und charakterisiert werden. Unterschiede in den Oberflächenenergien konnten durch Beschichtungsversuche und Kontaktwinkelmessungen an Filmen der Polyoxazoline nachgewiesen werden, was eine zukünftige Applikation dieser Materialien in Verbunden als wasserabweisende oder anti-fog Komponenten denkbar erscheinen lässt. Bei der anvisierten kostengünstigen Produktion dieser „High-Tech“-Folien durch Nassbeschichtung und derart material-effektiver Erzeugung dünnster Schichten in Kombination mit dem Leistungsvermögen einer wirklichen Hochbarriere mit Flexibilität und optischer Transparenz ist eine Überführung dieser Technologie in den großtechnischen Maßstab äußerst lukrativ, zumal beste Markteintrittschancen durch die aufkommenden neue Technologien (OPV, O-Sensorik, OLED, PLED) bestehen, die allesamt preiswerte Hochbarrierematerialien zur Verkapselung dringend benötigen.

Veröffentlichungen

- L. Blankenburg „Glas aus Lösung“ - auf dem Weg zu transparenten flexiblen Hochbarrierefolien, TITK-Kolloquium, Rudolstadt, März 2013 (Vortrag)
- M. Schrödner, L. Blankenburg, H. Schache „Flexible transparent barrier foils made by reel-to-reel coating technology“, *Proceedings of International Symposium Technologies for Polymer Electronics (TPE 2014)*, Ilmenau, Mai 2014 (Vortrag)
- Thüringisches Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung e.V. - Jahresbericht 2013
- Stand und Musterausstellung, Hannover-Messe 2014, http://www.hannovermesse.de/aussteller/th-ringisches-institut-titk/G184177?source=dl_prev, Hannover, 07.-11.04.2014
- L. Blankenburg, „SiO_x out of solution: from mono- to multilayer gasbarrier foils“, i.PI.

Patentanmeldungen

- keine

23.06.2014

Datum

Projektleiter: Dr. Lars Blankenburg

Rechtsverbindliche Unterschrift

Textil- und Kunststoff-
Forschung e.V.

Breitscheidstraße 97

07407 Rudolstadt-Schwarza

Sachbericht (Schlussbericht)

zum Verwendungsnachweis

zu FuE Vorhaben

Reg.-Nr.:	MF110102
FuE-Einrichtung:	Thüringisches Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung e.V. (TITK)
Titel:	<i>„Entwicklung von <u>Polysilazan</u> basierten Hoch<u>barrierema-</u>terialien mittels großflächiger Applikation durch R2R-Nassbeschichtung: vakuumprozessfrei, <u>flexibel</u>, transparent“ („posiba-flex“)</i>
Projektlaufzeit:	01.01.2012-31.12.2013

Rudolstadt, 23. Juni 2014

Name und Telefonnummer des Projektleiters: Dr. Lars Blankenburg 03672/379558

Thüringisches Institut für
Textil- und Kunststoff-
Forschung e.V.
Breitscheidstraße 97
07407 Rudolstadt-Schwarza

Firmenstempel

L. Blankenburg
Unterschrift des Projektleiters

Baum
rechtsverbindliche Unterschrift

1. Technisch-technologische Zielstellung des Vorhabens

Ziel des Projektes war es, die Vorteile der **Nassbeschichtung** zur Generierung dünner Schichten zu nutzen, um neue Hochbarrierematerialien zu entwickeln, die die Permeation von Wasser und Sauerstoff durch Multilayerstrukturen auf das erforderliche Niveau bringen. Zudem sollten optische Transparenz und mechanische Flexibilität erhalten werden. Das Basismaterial des Projektes sollten **Polysilazane** sein, deren einzigartige Besonderheit es ermöglicht, auf Vakuumprozesse zur Abscheidung anorganischer Barrierschichten zu verzichten. Die organischen Zwischenschichten sollten im einfachsten Fall kommerzielle Lacke sein, die sehr dünn (unterer μm -Bereich) und über UV o. thermisch zu härten sind.

Ein zusätzlicher Aspekt bezüglich der organischen Schichten sowohl für die Oberfläche als auch als Zwischenschicht sollte sein, eigenes, bestehendes Know-how zur **Synthese** von Spezialpolymeren und im Besonderen zur Funktionalisierung von 2-Oxazolinen zu nutzen, um funktionell ausgestattet **Poly(2-oxazoline)** herzustellen. Bei entsprechend geschickter Wahl der Seitenketten (R) sollen diese Polymere vorzugsweise als hydrophobisierende Topschicht erprobt und etabliert werden.

Zum großflächigen Aufbringen aller erforderlichen Materialien sollte im Rahmen des Projektes das kontinuierliche Beschichten an der TITK-eigenen Laborbeschichtungsanlage LBA-200 (s. Projektantrag) getestet und genutzt werden. Bei diesem mit „**R2R**“ (reel-to-reel oder Rolle-zu-Rolle) bezeichnetem Verfahren werden alle erforderlichen Schritte der Schichtformung, wie Aktivieren, Antrag der Beschichtungsmittel im Slot-die-coating-Verfahren bis hin zur Trocknen/Härtung innerhalb eines kontinuierlichen Prozesses, zwischen der Abwicklung (Rolle) der Basisfolie und der Aufwicklung (Rolle) der oberflächenveredelten Folie geschehen.

Das Projekt zielt letztlich darauf ab, eine Schichtabfolge bei bestmöglicher Barrierewirkung festlegen zu können, um somit den Prototypen einer auf Polysilazan-Beschichtung basierenden Hochbarrierefolie herzustellen.

Bei der anvisierten kostengünstigen Produktion dieser „High-Tech“-Folien durch Nassbeschichtung und derart materialeffektiver Erzeugung dünnster Schichten in Kombination mit dem Leistungsvermögen einer wirklichen Hochbarriere mit Flexibilität und optischer Transparenz ist eine Überführung dieser Technologie in den großtechnischen Maßstab äußerst lukrativ, zumal beste Markteintrittschancen durch die aufkommenden neue Technologien (OPV, O-Sensorik, OLED, PLED) bestehen, die allesamt preiswerte Hochbarrierematerialien zur Verkapselung dringend benötigen.

2. Darstellung der erzielten Vorhabensergebnisse

2.1 Polyoxazoline

2.1.1 Synthese und Charakterisierung

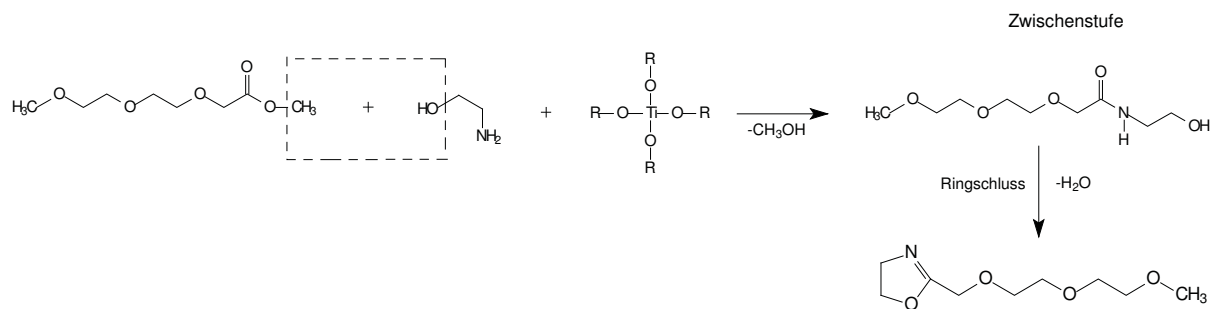
Nach intensiver Literaturrecherche, Materialauswahl und -beschaffung wurde mit ersten Synthesenversuchen bezüglich Herstellung von speziellen Methylestern und deren Umwandlung per Ringschluss zu Oxazolinen begonnen. Eine geeignete Syntheseroute unter Verwendung von Titan(IV)butylat konnte identifiziert¹, erfolgreich erprobt und auf verschiedene Ausgangsverbindungen übertragen werden. Die Reaktion die beispielhaft an MD14.2 veranschaulicht dargestellt ist (s. **Schema 2.1**), erfordert einige Anpassung bei der Umsetzung bzw. Übertragung auf die verschiedenen Methylester. Denn zum Oxazolin-Ringschluss sind einerseits hohe Temperaturen (über 150 °C) erforderlich und andererseits werden zum gleichzeitigen Entfernen des beim Zyklisieren anfallenden Wassers und des Produktes das Anlegen verminderter Drücke essentiell. Da sich die Siedepunkte je nach Edukt und Produkt unterscheiden, wird teilweise Hochvakuumdestillationen und Mehrfachdestillationen notwendig, weil die Trennungen selbst mit Kolonnen nicht ausreichen.

In **Anhang - A1** sind alle durchgeführten Synthesen bzw. dargestellten Monomere – neue funktionelle Oxazoline – übersichtlich aufgelistet, die umfassende struktur- und reinheitsaufklärende Analytik ebenfalls, soweit vorhanden/erforderlich wurde. Im **Anhang - A2** sind die ¹H-NMR- und die ¹³C-NMR-Spektren der Oxazolin-Monomere abgebildet. Die Einführung neuer Funktionalitäten konnte erreicht werden für: Ethylenglycolether-Gruppen (MD14.2), Methylether-Derivat (MD15), Doppelbindung (MD16.2, MD22) und auch für Alkohole (MD19). Diese Verbindungen insbesondere deren reaktiven Gruppen überstehen die Prozedur und die drastischen Reaktionsbedingungen beim Ringschluss unbeschadet.

Die Zyklisierung selbst lässt sich über die Kopplungskonstanten (J) der Protonen der –CH₂-Gruppen im Oxazolin-Ring verfolgen/ nachweisen. J ist dann 7,5 bis 7,8 Hz.

Im Gegensatz dazu konnten bei MD17 und MD18 J von lediglich 4,5 Hz gefunden werden (**Abb. A2.5** und **Abb. A2.6**), was dem offenkettigen Amid als Zwischenstufe zugeordnet werden kann. Trotz mehrfacher Versuche und verlängerten Reaktionszeiten bei höheren Temperaturen konnte kein Ringschluss erreicht und somit keine perfluorierten Alkylketten in Oxazoline eingebunden werden.

¹ Patent US 5130440A



MD14.2

Schema 2.1: Synthese von Oxazolin-Monomeren am Beispiel der Umsetzung von [2-(2-Methoxy)-ethoxy]essigsäuremethylester zu MD14.2

Den Monomersynthesen anschließend wurden verschiedene Polymerisationsbedingungen (Δ Starter, Temperaturen, Lösungsmittel, Endcapping) am Beispiel der Polystearinsäureoxazolin-Herstellung erprobt. Als das am besten geeignete System hat sich die Kettenwachstumsreaktion unter Verwendung von *p*-Toluolsulfonsäuremethylester als Starter bei inertem Arbeiten in der Schmelze herauskristallisiert (s. **Anhang - A1**)).

Im ^1H -NMR-Spektrum sind bei ca. 3,2 ppm die für das Polymer typischen 4 Protonen der CH_2 -Gruppen (s. **Abb. 2.1**) in der Hauptkette zu sehen, anstelle der zwei ursprünglich vom Edukt/Oxazolin-Ring herrührenden Multipletts bei 3,8 ppm und 4,2 ppm. Im Aromatenbereich sind Restsignale des Starters zu erkennen, was auf ein mutmaßliches ionisches Termini der Polymerhauptketten, wie abgebildet, hindeutet und auf einen Polymerisationsgrad von ca. $P_n = 50$ schließen lässt (Berechnung über Verhältnisse der Integrale).

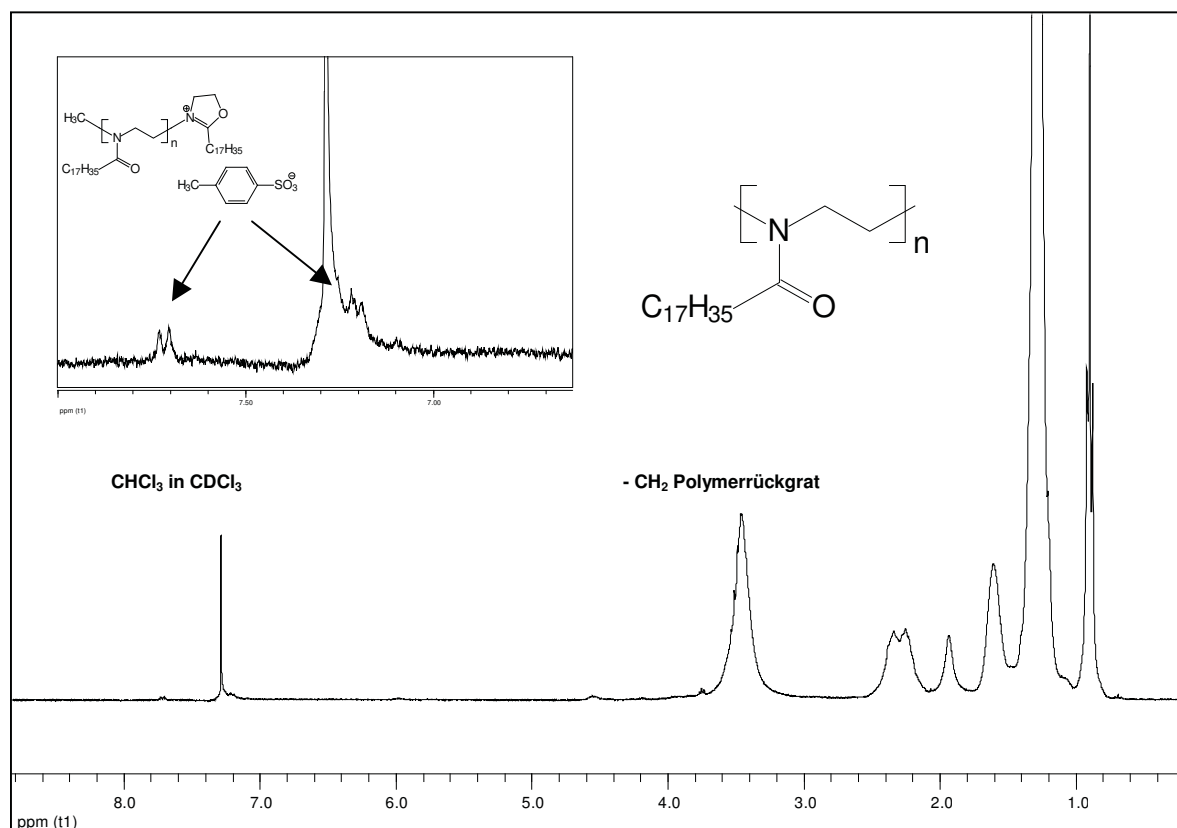


Abb. 2.1: ^1H -NMR-Spektrum von MD12 in CDCl_3

Das Synthesekonzept wurde danach auf die strukturell neuen Oxazoline übertragen. Selbst terminale Doppelbindungen wie im Falle des MD16.2 überstehen die kationische Polymerisation zu MD24 (**Abb. 2.2**).

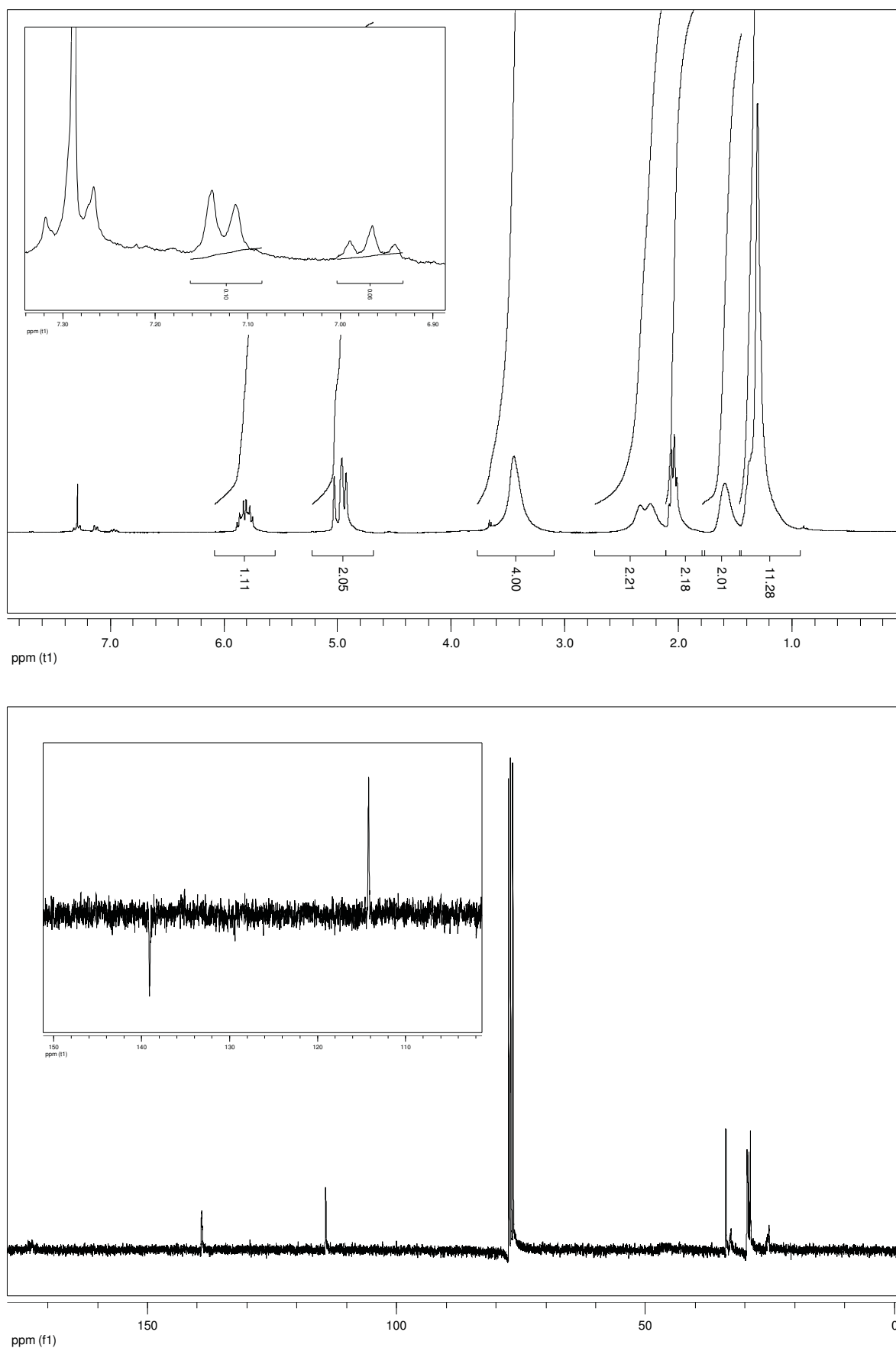


Abb. 2.2: ¹H-NMR-Spektrum mit Ausschnitt Aromatenbereich zur Molmassenbestimmung per Diphenylamin-Endgruppe (Pn ca. 33; *oben*) und ¹³C-NMR mit DEPT 135-Ausschnitt (*unten*) von MD24 in CDCl₃

Alle weiteren Polymerisationen und die hergestellten Verbindungen inklusive ihrer Analysewerte sind im **Anhang - A1)** aufgeführt, NMR-Spektren unter **Anhang - A2)**.

Die Molmassen ließen sich, wie bereits oben erwähnt, über Endgruppen-Integrale im NMR abschätzen. Alternativ dazu und vor allem um einen Einblick in die Molmassenverteilung gewinnen zu können, wurden GPC-Messungen an ausgewählten Proben durchgeführt (**Abb. 2.3**).

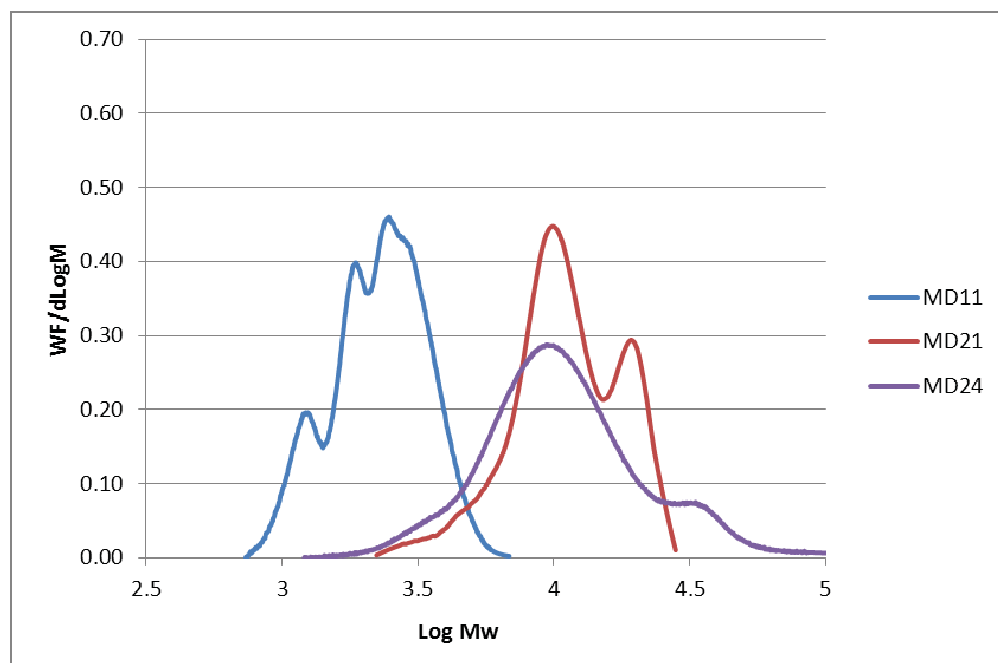


Abb. 2.3: GPC-Kurven von Polyoxazolinen in THF (Methode s. **Anhang - A3**))

Tab. 2.1: Ergebnisse GPC-Messungen an Polyoxazolinen

Polymer	Polymerisationsbed.	Mn [g/mol]	Mw [g/mol]	D	P _n
MDV1	Xylol/Mel	900	900	1,0	3
MD11	Xylol/p-ToSMe	2000	2500	1,2	6
MD21	MeCN/ p-ToSMe	10100	12300	1,2	33
MD24	Schmelze/p-ToSMe	8700	14300	1,6	41
MD20	Schmelze/p-ToSMe	unlöslich in THF, keine Messung → Molmasse größer MD11 und MD21, da gleiche Polymerstruktur			
MD12	Schmelze/p-ToSMe				

Es zeigt sich, dass trockenes Xylol für die Polymerisation ungeeignet ist, Acetonitril aber durchaus zu hochmolekularen Verbindungen führt (s. **Tab. 2.1**). Allerdings sind die Ausbeuten nicht zufriedenstellend. Hohe Molmassen und gute Ausbeuten werden nur in Schmelze möglich. Die Uneinheitlichkeiten (D) sind recht gut und die aus Mn abgeleiteten Polymerisationsgrade P_n entsprechen in etwa den über NMR erhaltenen. Es ist davon auszugehen, dass MD20 und MD12 (P_n nach NMR von ca. 50) als noch längerkettigere Polymere als MD21 anfallen. Strukturell identisch, sind diese Verbindungen in THF (Eluent für GPC) unlöslich, sodass der über NMR gewonnene P_n für MD12 realistisch ist und die Ergebnisse gut korrelieren.

2.1.2 Beschichtung Polyoxazoline

Mit den synthetisierten Polyoxazolinen wurden erste wenige Beschichtungstest durchgeführt. Die Materialien sind gut in gängigen Lösungsmitteln löslich und filmbildend. Für die Bestimmung der Oberflächenenergie wurden Filme 5 m% aus Chloroform gerakelt (3-Punktrakel, 10 cm, 50 μm Nassschichtdicke) und 10 min bei 80 °C an Luft getrocknet. Folgende Werte der Oberflächenenergien (polare/disperse Anteile) mit den dazugehörigen Kontaktwinkeln von Wasser wurden bestimmt:

Melinex (PET)	37 (D:28,5 P:8,5) mN/m	73°
PET + MD27	19,7 (0,9/18,8) mN/m	105°
PET + MD28	20,6 (0,5/20,1) mN/m	106°
PET + MD23	67,5 (31,1/36,4) mN/m	11°

Prüfgerät: DSA 100, Krüss; Auswertung an Einzelfotos
 Messbedingungen Substrate: Verwendung des Mehrfachdosiersystems statische Messung des Randwinkels, Messflüssigkeiten: Wasser, Diiodmethan, Ethylenglycol
 Messbedingungen Liquids: „hängender Tropfen“, Messungen auf silikonisiertem Objektträger (PDMS)

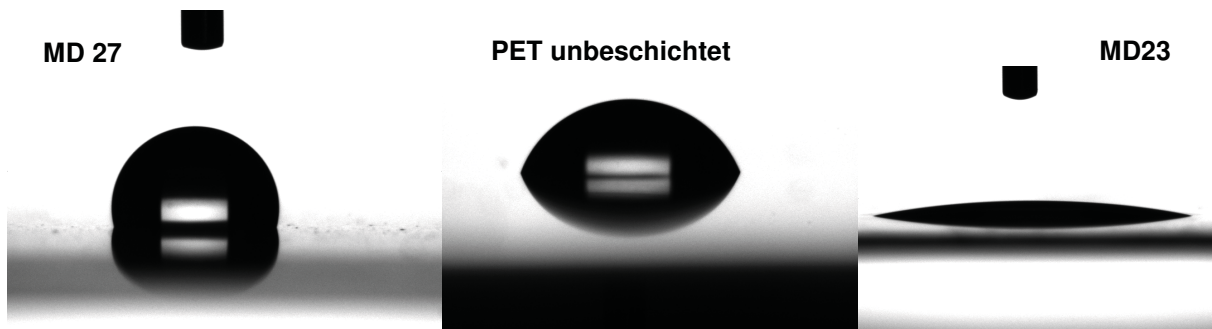


Abb. 2.4: Aufnahmen von Wassertropfen auf Oberfläche am DSA 100 (Krüss)

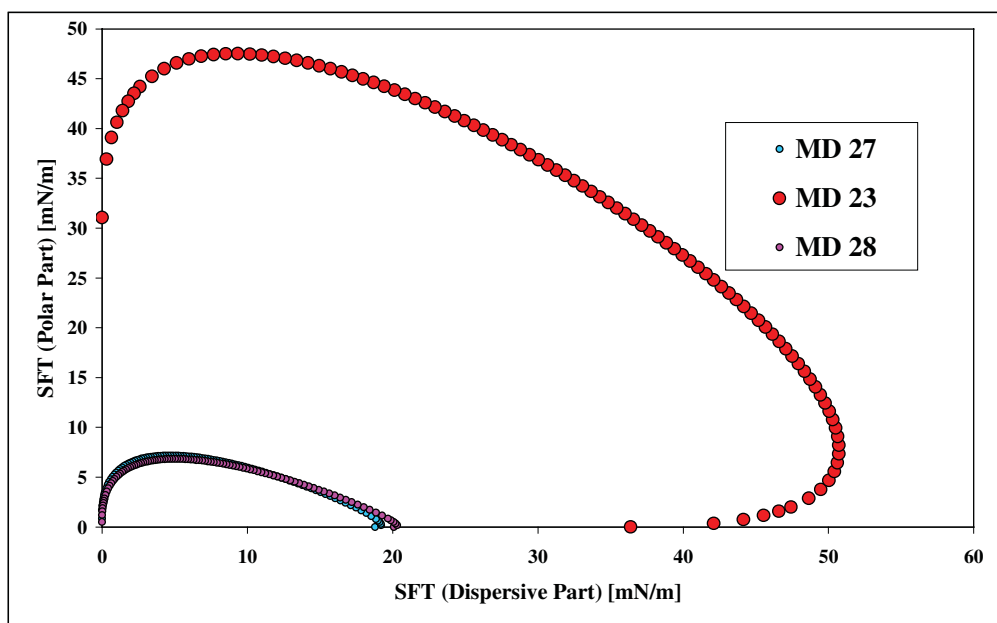


Abb. 2.5: Wetting Envelopes der Oberflächen

Die Hydrophilie der Oberfläche lässt sich über eine Beschichtung mit modifizierten Polyoxazolinen gezielt verändern, was **Abb. 2.4** und **Abb. 2.5** zeigen.

Die optische Transparenz dieser Beschichtungen ist ebenfalls gegeben (**Abb. 2.6**).

MD23 fällt allerdings nicht als Feststoff an, sodass sich ein äußerst zähflüssiger Film ergibt, der sich manuell leicht entfernen lässt. Eine erneuter Versuch durch eine verlängerte Reaktionszeit den Umsetzungsgrad und somit den Polymerisationsgrad von lediglich P_n ca. 4 für MD23 zu steigern und damit zu einem Feststoff zu gelangen schlug allerdings fehl.

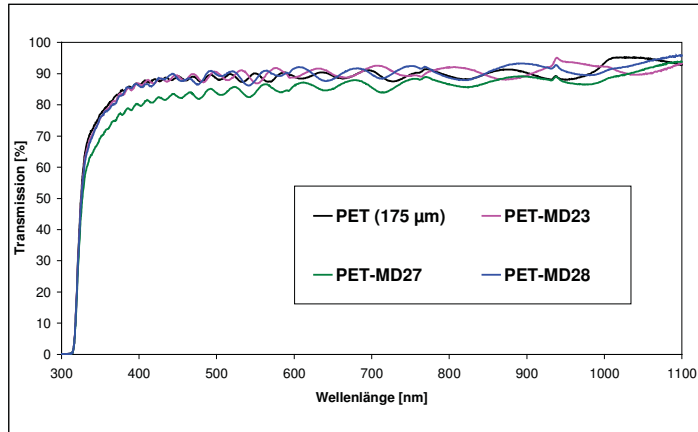


Abb. 2.6: UV/Vis-Transmissionskurven beschichteter Folien im Vergleich zur unbeschichteten

MD29 (...-O-Me) fällt als unlösliches Polymer an und MD19 (...-OH) kann in seiner Form nicht polymerisiert werden. Versuche die freie OH-Gruppe zu schützen scheiterten an der Isolierung des Produktes (evtl. Zersetzung).

Um also polare Strukturen in Polyoxazoline einzubauen, bedarf es weiteren Synthesaufwand und der Feinabstimmung von Seitenkettenlänge zu Löslichkeit zu Molmasse zu Zustand (fest/flüssig).

Eine vielversprechende Route ergibt sich aus den Polyoxazolinen die mit ungesättigten Resten versehen sind. Erste Versuche diese mit Kaliumpermanganat zu Diolen zu oxidieren scheiterten zwar an der Reinigung der Produkte, nichtsdestotrotz hat die Bildung von Braunstein eine Umsetzung angezeigt; somit sollte eine selektive (weiche) polymeranaloge Oxidation möglich und somit auch Hydroxy-Polyoxazoline zugänglich sein.

2.2 Barrierefolien aus Perhydropolysilazan (PHPS)

2.2.1 Equipment

Der Schwerpunkt „Barrierefolien aus Perhydropolysilazan (PHPS)“ beinhaltet Arbeiten und Untersuchungen zu Beschichtungen, die sich in die zwei Unterpunkte „PHPS“ und „Organik“ unterteilen lassen. PHPS – bedeutet dabei, die Beschichtung mit später die anorganische SiO_x -Barriere bildendem **Perhydropolysilazan** und „Organik“ steht für die organischen Zwischenschichten (Lacke oder Polyoxazoline). Beide Arbeitsgebiete wurden nach Projektplan bearbeitet (Ergebnisse in den folgenden Kapiteln) und die erforderlichen Materialien wie auch die beantragten und notwendigen Einzelgeräte angeschafft (s. **Abb. 2.7** und **Abb. 2.8**).

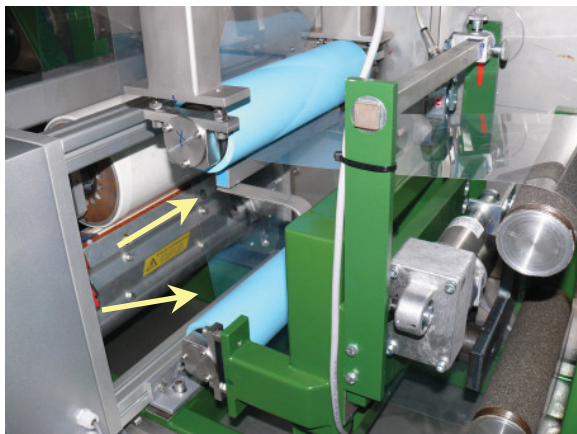


Abb. 2.7: Einzelgeräte-Anschaffungen im Rahmen des Projektes: *links* – Inline-Reinigungssystem bestehend aus zwei Klebewalzen (gelbe Pfeile, Maba) zur beidseitigen Staubreduktion von Substraten vor der R2R-Nassbeschichtung eingebaut an der LBA-200; *rechts* – UV-Power Puck II (UV Fusion) zur Bestimmung von Beleuchtungsstärken/Energiedichten bei UV-Belichtung

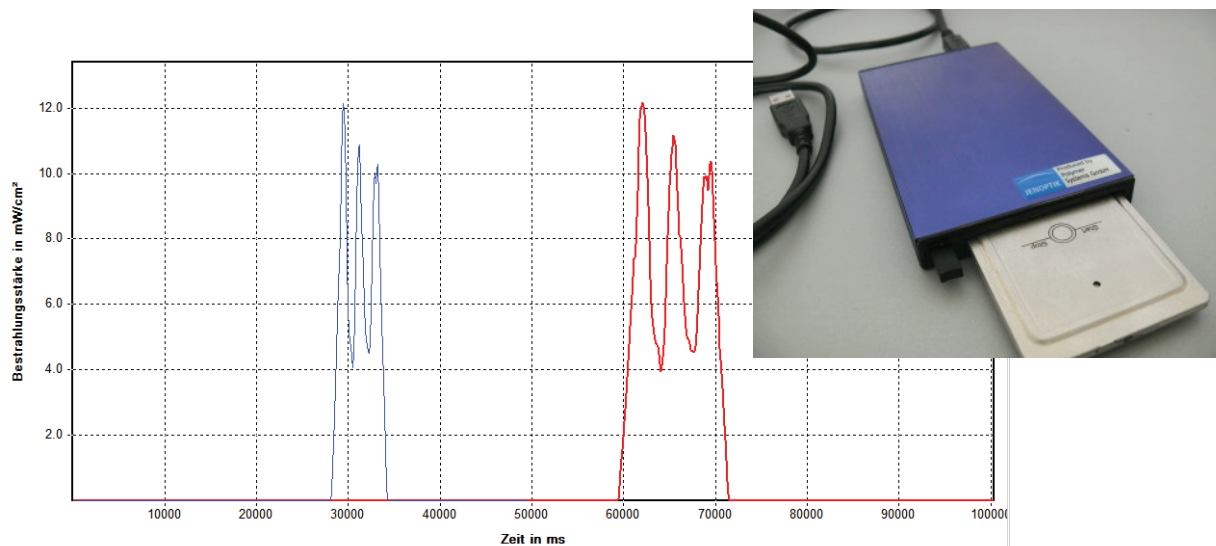


Abb. 2.8: Einzelgeräte-Anschaffungen im Rahmen des Projektes: VUV-Radiometer (Foto rechts, IOT) und eine davon resultierende Auswertung zweier Messungen bei VUV-Belichtung bei laufendem Betrieb an der R2R-Beschichtungsanlage (LBA-200) bei 1 m/min (100 ppm O₂; 80 mJ/cm²) und 2 m/min (66 ppm O₂; 40 mJ/cm²)

2.2.2 Erste PHPS-Beschichtungen

In **Tabelle 2.2** sind die ersten Beschichtungsversuche, sowohl Spincoating als auch R2R, mit PHPS aufgelistet. Hauptaugenmerk lag hierbei auf guter Benetzung und Schichtbildung. Im Ergebnis konnte ein recht gutes Beschichtungsfenster erarbeitet bzw. gefunden werden, was zu homogenen SiO_x-Trockenschichten führt (s. **Anhang - A4**)).

Die gemessenen Sauerstoffpermeationen (OTR) der beschichteten Folien dieser ersten Versuche zeigen nur bedingt eine Verbesserung im Vergleich zu den unbeschichteten Basisfolien. Gründe dafür sind in hoher Defektdichte (Beschichtungen vor Einbau der Clean-Walzen), in nicht-optimierter Härtung und Schichtdicken und in der PHPS-Charge selbst (Alterung) zu suchen.

Tab. 2.2: Übersicht erste Beschichtungen mit 5 m% PHPS (Details s. **Anhang- A4**)

Bez.	Folie	Dicke ^{a)}	Verf.	Bemerkungen ^{b)}	OTR ^{c)}
SiO _x 1	PET (71 µm)	70-100 nm	R2R	-10°; PHPS	21,2
SiO _x 2	PET (71 µm)	130-160 nm	R2R	+90°; PHPS	22,0
SiO _x 2	PET (71 µm)	130-160 nm	R2R	+90°; PHPS + 8 h 150 °	23,1
SiO _x 3	PET (71 µm)	300-380 nm	R2R	+90°; PHPS	21,4
SiO _x 4	PET (71 µm)	75-85 nm	SC 1x	1000 rpm/2 min PHPS	20,6
SiO _x 5	PET (71 µm)	n.m.	SC 2x	1000 rpm/2 min PHPS	19,7
SiO _x 6	PP (100 µm)	n.m.	SC 1x	1000 rpm/2 min PHPS	538,0
SiO _x 7	PP (100 µm)	n.m.	R2R	PHPS	59,6
Ref.	Pütz140 PET	-	-	unbeschichtet	22,1
Ref.	PP (100 µm)	-	-	unbeschichtet	399,6

^{a)} Ellipsometrie; ^{b)} Härtung zweifacher Durchlauf VUV bei 1 m/min; ^{c)} nach DIN 53380, Extra Solution PermeO2, 50 cm², 23°C/50% RH; cm³/(m² d bar)

Eine potentielle großflächige Nassbeschichtung ist also möglich, das das Fazit hieraus; auch wenn bis hierhin die Barrierewerte nicht merklich verbessert werden konnten. Daneben konnte allerdings anhand von UV/Vis-Transmissionsmessungen an diesen ersten Mustern bereits die gewünschte bzw. produkt-essentielle optische Durchlässigkeit im visuellen Spektralbereich an beschichteten Folien gesichert und nachgewiesen werden. Und nicht nur das, vielmehr konnte die erhoffte und äußerst vorteilhafte - sehr beachtliche - Transmissionsverbesserung registriert werden (**Abb. 2.9 bis 2.11**), hervorgerufen allein durch eine einzige SiO_x -Schicht.

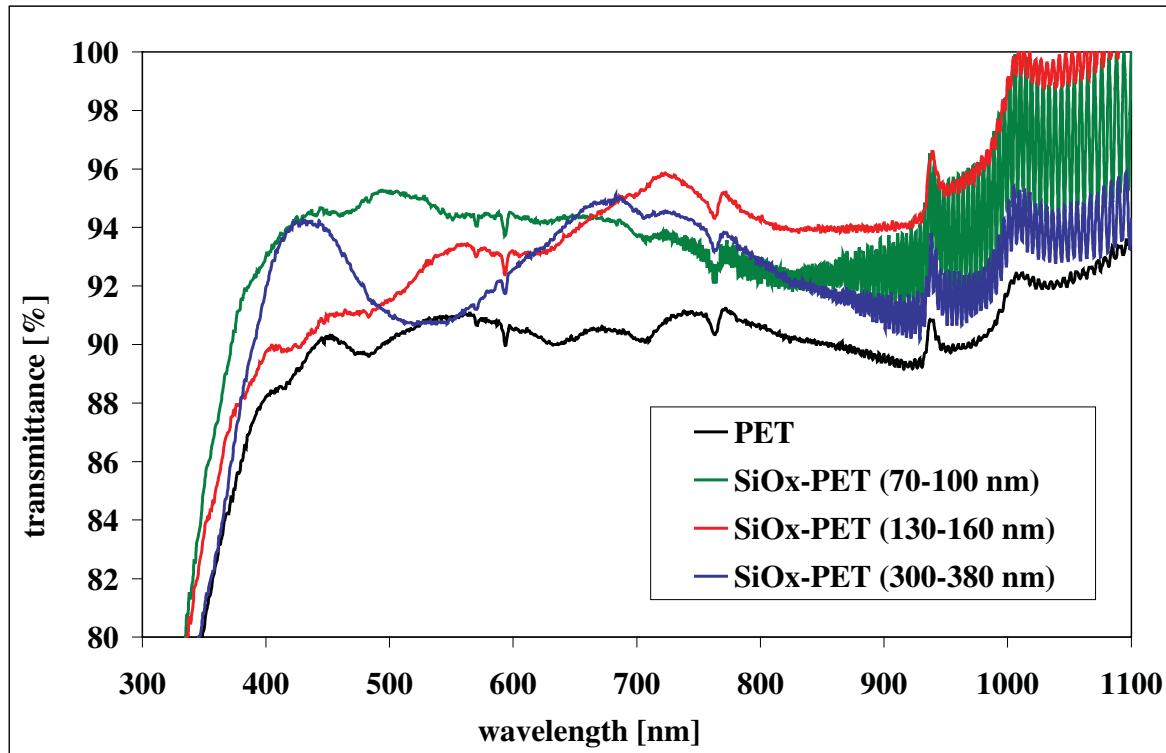


Abb. 2.9: UV/Vis Transmissionskurven von beschichteten und nicht-beschichteten SiO_x -Folien (Unicam UV300; reguläre Transmission) – SiO_x 1-3, R2R, PET (71 μm)

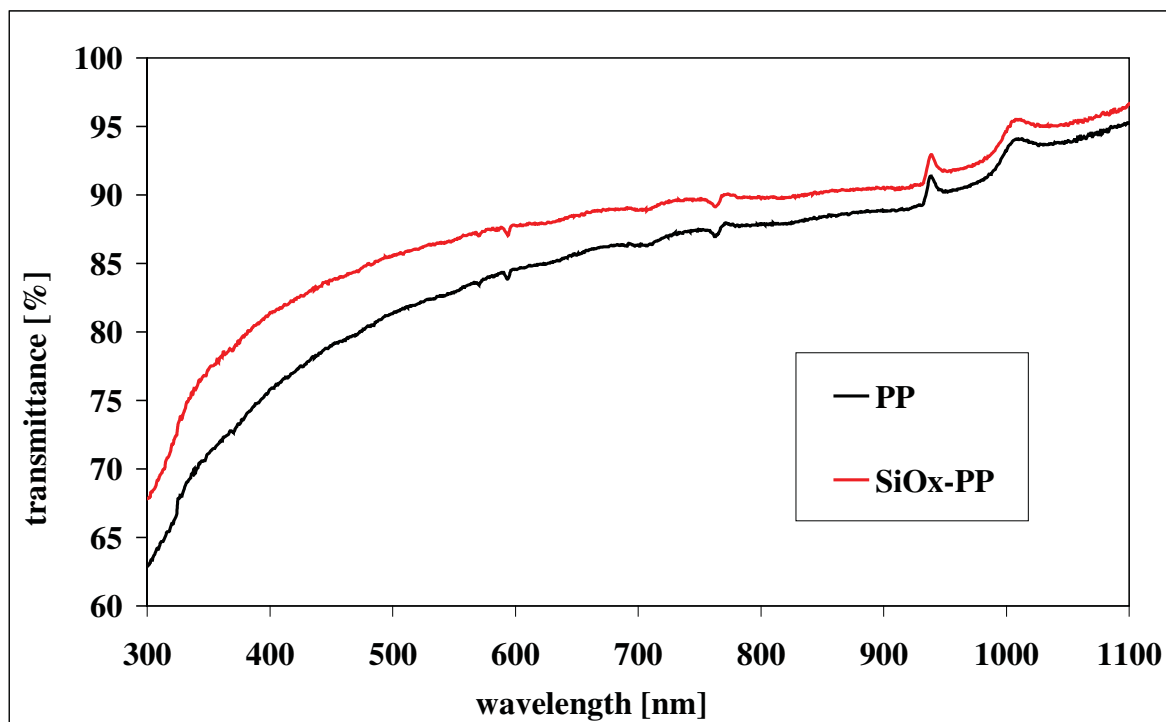


Abb. 2.10: UV/Vis Transmissionskurven von beschichteten und nicht-beschichteten SiO_x -Folien (Unicam UV300; reguläre Transmission) – SiO_x 6, Spincoating, PP (100 μm); Schichtdicke bestimmt auf Wafern 1000 rpm/2 min 100 nm)

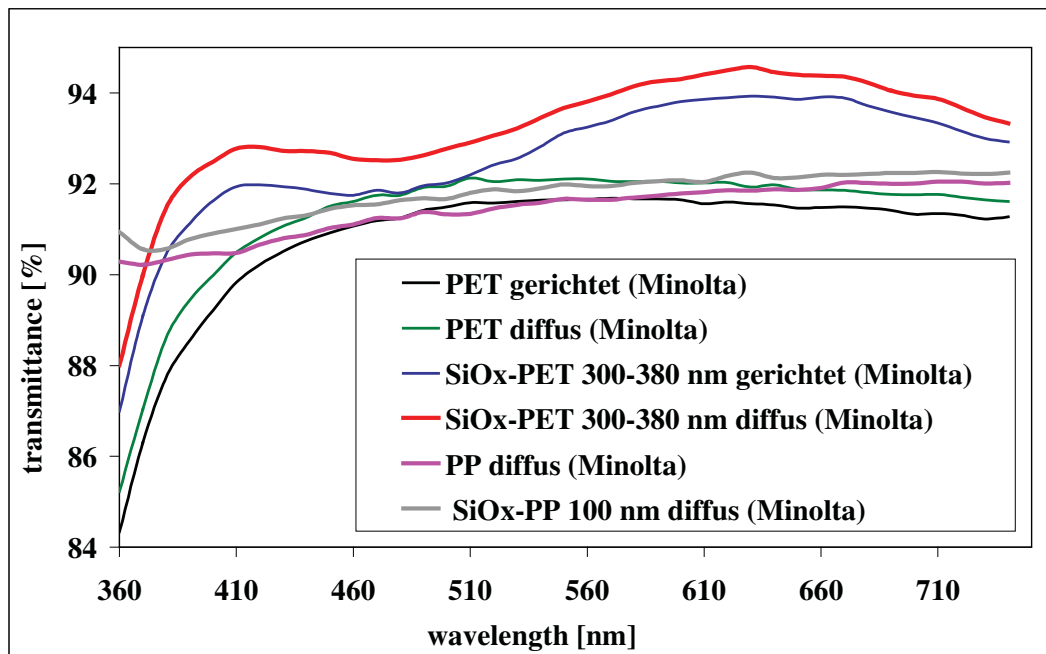


Abb. 2.11: UV/Vis Transmissionskurven von beschichteten und nicht-beschichteten SiO_x-Folien (Minolta CM-3700d) – SiO_x3 und SiO_x6, R2R, PET (71 µm); PP (100 µm)

Bei Messung von diffusem Licht tritt der Effekt ebenfalls auf (**Abb. 2.11**), wobei sich für raue Foliensubstrate (PP) die Verbesserung der Lichtdurchlässigkeit im Vergleich zu Abb. 2.10 aufgrund der zusätzlich „eingefangenen“ Streustrahlung stark abschwächt. Glättung ist dann nicht mehr so entscheidend. In **Tab. 2.3** sind die Resultate quantifiziert.

Tab. 2.3: Daten Transmissionsverbesserung zu den vorangehenden Abbildungen

Probe ^{a)}	Folie	UV/Vis- Messung ^{b)}	d [nm] ^{c)}	n ₆₀₀ ^{d)}	ΔT _{rel.} [%] bei nm ^{e)}					
					400	500	600	700	800	400-800 ^{f)}
SiO _x 1	PET 71 μm	gerichtet U	70-100	1,51	5,5	5,6	4,4	3,9	2,1	3,1
SiO _x 2		gerichtet U	130-160	1,54	1,7	1,5	2,9	5,5	4,1	4,2
SiO _x 3		gerichtet U	300-380	1,43- 1,47	4,2	1,0	2,3	4,9	2,4	3,0
SiO _x 3 ^{g)}		gerichtet M			2,1	0,5	2,2	2,5	-	1,7
		diffus M			2,4	0,7	2,4	2,5	-	1,9
SiO _x 6	PP	gerichtet U	75-85 ^{h)}	n.m.	7,4	5,1	3,7	2,9	2,2	4,2
SiO _x 6 ^{g)}	100 μm	diffus M			0,5	0,4	0,3	0,2	-	0,4
PET			71	1,73						
PP			100	1,46						

^{a)} Bezeichnung s. **Tab. 2.2**; ^{b)} Unicam UV300 (U); Minolta CM-3700d (M); ^{c)} Filme über Ellipsometrie bestimmt, Folien in µm; ^{d)} über Ellipsometrie bestimmt; ^{e)} relative Transmissionsverbesserung $\Delta T_{rel.} [\%] = (T_{coated} [\%] / T_{uncoated} [\%] - 1) \times 100 \%$; Verbesserung zu Werten der jeweils selben Messmethode; ^{f)} Minolta-Messung 400-740 nm; ^{g)} neue Probe; ^{h)} an Probe nicht bestimmbar, Wert für SiO_x4, identische Präparationsbedingungen

Es zeigt sich eindrucksvoll eine deutliche Transmissionsverbesserung im Bereich 400-1100 nm durch die PHPS-Beschichtung. Bei Schichtdicken von ca. 130-160 nm kann im Wellenlängenbereich 400-800 nm durchschnittlich 4,2 % mehr Licht die PET-Folie durchdringen.

Die in dieser Probenserie nicht berücksichtigten Substratdickenschwankungen können als mögliche Ursache theoretisch ausgeschlossen werden, da 10 % Foliendickeschwankung beispielsweise bei 90 %iger Transmission lediglich zu einer Transmissionsverbesserung bzw. Verschlechterung um 1,11 % führen würden, gegen real erhaltene 2-7 % Verbesserung. Die Transmissionsverbesserung resultiert eindeutig von der Silikatschicht (Glättung und Brechzahlunterschied zur Folie). Es lässt sich zudem ein gewisser Trend oder Abhängigkeit des Bereiches des Spektrums der Transmissionsverbesserung

von der Trockenschichtdicke und vom Brechungsindex erkennen, was allerdings noch detaillierter zu untersuchen wäre.

Im Folgenden sind die Transmissionsergebnisse kurz stichpunktartig zusammengefasst:

PET (71 μm):

- **max. 4,2 %** Transmissionsverbesserung im Bereich **400-800 nm** durch PHPS-Rolle-zu-Rolle-Beschichtung (130-160 nm) an **LBA-200** (vergleichbare Foliendicke vor und nach Beschichtung)
- im Einzelfall (einzelne Wellenlängen/-bereiche) **bis zu 5 %** Transmissionsverbesserung
- Rauigkeiten keinen Einfluss, da PET-Folie bereits sehr glatt; Effekt ist gleichsam bei diffuser und bei gerichteter Messung erkennbar

PP (100 μm)

- **max. 4,2 %** Transmissionsverbesserung im Bereich **400-800 nm** durch PHPS-Rolle-zu-Rolle-Beschichtung (70-90 nm) an **LBA-200** (vergleichbare Foliendicke vor und nach Beschichtung)
- im Einzelfall (einzelne Wellenlängen/-bereiche) **bis 7 %** Transmissionsverbesserung
- hier Einfluss Rauigkeit/Glättung deutlich – diffuse Messung: keine Verbesserung der Transmission wohingegen gerichtet, die große Substratrauigkeit geglättet wird und zu den guten Werten führt
- zusammenfassend, beste Transmissionsverbesserungen über einen möglichst großen Wellenlängenbereich lassen sich erreichen:
 - mit Trockenschichtdicken von 70 nm bis 200 nm (Maximum der Transmissionsverbesserung verschiebbar über Schichtdicke)
 - bei Brechzahlen, die zwischen denen der Folie und der Luft liegen
 - mit raue Basisfolie (Verminderung der diffusen Reflexion und der Streuung durch Glättung der Oberflächenunebenheiten)

Ursachen des Effektes sind letztlich Antireflex-Verhalten durch Brechzahlunterschied und Glättung, überlagert von Schichtdickenabhängigkeit ($\lambda/4$ -Schicht).

2.2.3 Optimierung der PHPS-Beschichtungen und erste Multilayerstacks per Spincoating

Um Defekte und Beschichtungsfehler aus den ersten Arbeiten, wie sie beispielsweise in **Abb. 2.12** zu erkennen sind, zu minimieren wurden einige Dinge den Erfordernissen angepasst.

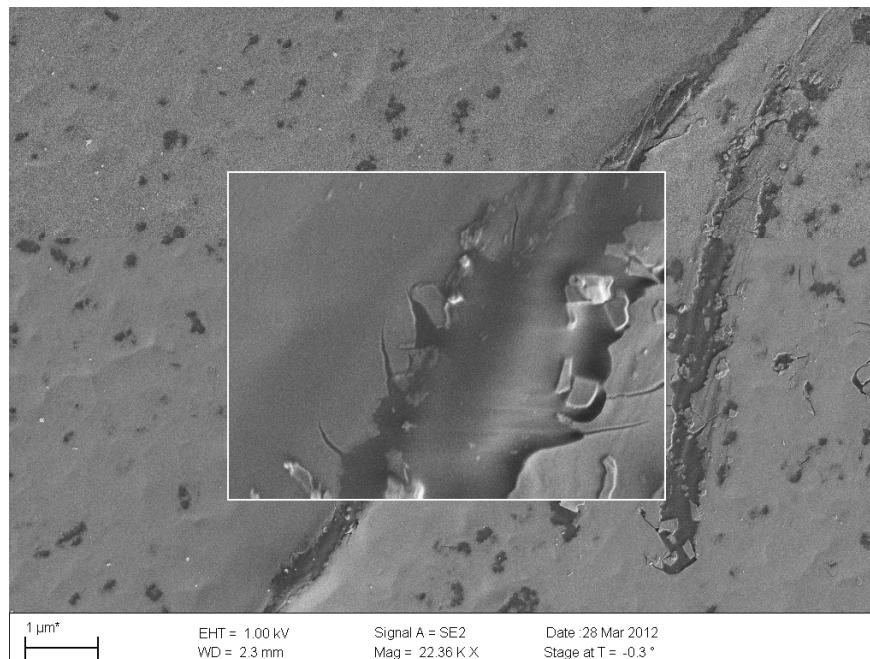


Abb. 2.12: REM-Aufnahme SiO₂ – Beschichtungsfehler

Um Defekten von Verunreinigungen/Staubpartikeln vorzubeugen wurde wie bereits unter **Kap. 2.2.1** erwähnt, eine Inline-Säuberungsstation in die Beschichtungsanlage integriert. Zusätzlich wurde „frisches“ PHPS-Beschichtungsmaterial beschafft um Effekte von gealterten Lösungen auszuschließen.

Da **Abb. 2.12** vermuten lässt, dass die Schichten nicht dick genug bzw. nicht homogen beschichtet wurden, war nun die logische Konsequenz zukünftig auf größere Schichtdicken zu setzen. Damit sollte der Gastransport durch dann weniger unbeschichtete Stellen deutlich reduziert werden können. Zusätzliche ließen REM-Aufnahmen „Poren“ erkennen (**Abb. 2.13**). Diese Löcher scheinen intrinsisch/materialgegeben zu sein, so dass sie zu verhindern nur, wenn überhaupt, über die Härtung-/Trocknungsbedingungen geschehen kann. Da in den ersten Versuchen nicht erkennbar war, ob diese Vertiefungen die komplette Schicht durchdringen macht eine stärkere Schicht damit doppelt Sinn.

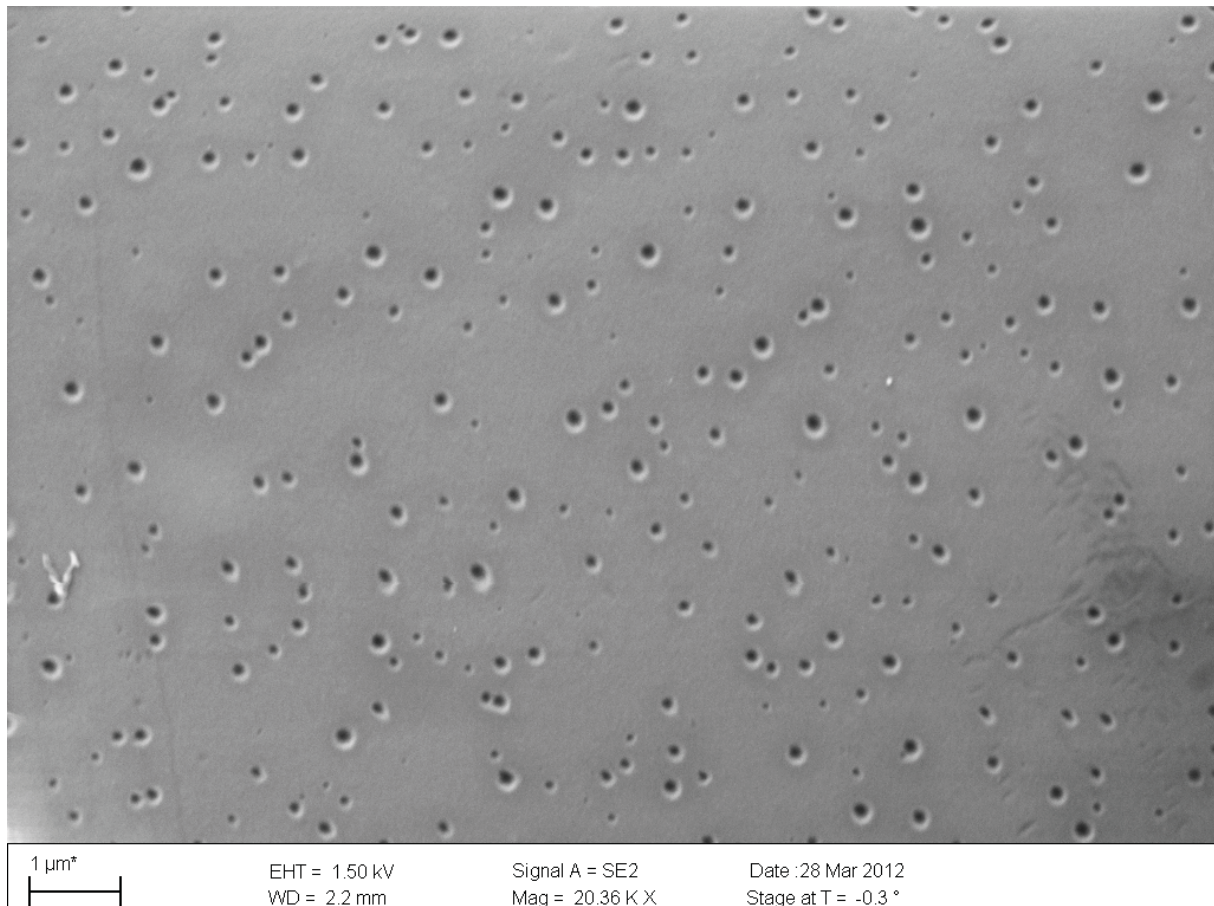


Abb. 2.13: REM-Aufnahme SiO_x7 - „Poren“

Als dritte Maßnahme wurde vorerst zum Beschichten mittels Spincoating zurückgekehrt, um störende Effekte wie Staubpartikel, inhomogene Nassschichtverteilung und mechanische Belastungen der Folien im Beschichtungsprozess zu minimieren. Bevor als viertes Multilayerstacks angegangen wurden, deren Nutzen ja gerade im Entkoppeln von solchen Defekten liegt.

Mittels Spincoating der 20 m%iger PHPS-Formulierung konnte daraufhin die Barrierewirksamkeit/-tauglichkeit des reaktiven Polysilazans erfolgreich überprüft werden (s. **Tab. 2.4** und Auszug aus Messbericht *Fa. Mecadi* im **Anhang - A5**). Eine doppelt SiO_x beschichtete Folie verbesserte die Sauerstoffsperre soweit, dass sie unter der Nachweisgrenze lag (s.a. Topographie-Bild-Vergleich SiO_x20-3/-4 in **Anhang - A6**)).

Thermische Härtung liefert im Vergleich zur VUV-Härtung (SiO_x20-3 vs. SiO_x20-5) etwas bessere Werte, was für zukünftige R2R-Beschichtungen zu berücksichtigen ist.

Tabelle 2.4 : Übersicht PHPS-Beschichtungen (SC , Spincoating) mit **20 m%**-Lösungen auf variablen Substraten

Bezeichnung	Basis	Stück	Bemerkung
Colamin2	120 µm PE-EVOH-PE	2	Basisfolie mit bereits guter Sauerstoffbarriere
OPP48	48 µm PP	2	geringe Wasserdampf- und hohe Sauerstoffdurchlässigkeit
Hostaphan RN125	125 µm PET	2	10 ¹ -10 ² -Bereich (PET)
SiOx20-1	Colamin2	2	1x SC PHPS – thermisch gehärtet (ca. 600 nm)
SiOx20-2	OPP48	2	1x SC PHPS – thermisch gehärtet (ca. 600 nm)
SiOx20-3	HostaphanRN125	2	1x SC PHPS – thermisch gehärtet (ca. 600 nm)
SiOx20-4	HostaphanRN125	2	2 x SC PHPS – thermisch gehärtet (ca. 1200 nm)
SiOx20-5	HostaphanRN125	2	1x SC PHPS – VUV gehärtet

Anschließend konnte unter Zuhilfenahme von umfassenden Untersuchungen zur Benetzung und zu Abstimmung der Oberflächenenergien (**Abb. 2.14, Anhang – A7**) mit organischen Zwischenschichten und Multilayer-Systemen fortgefahren werden.

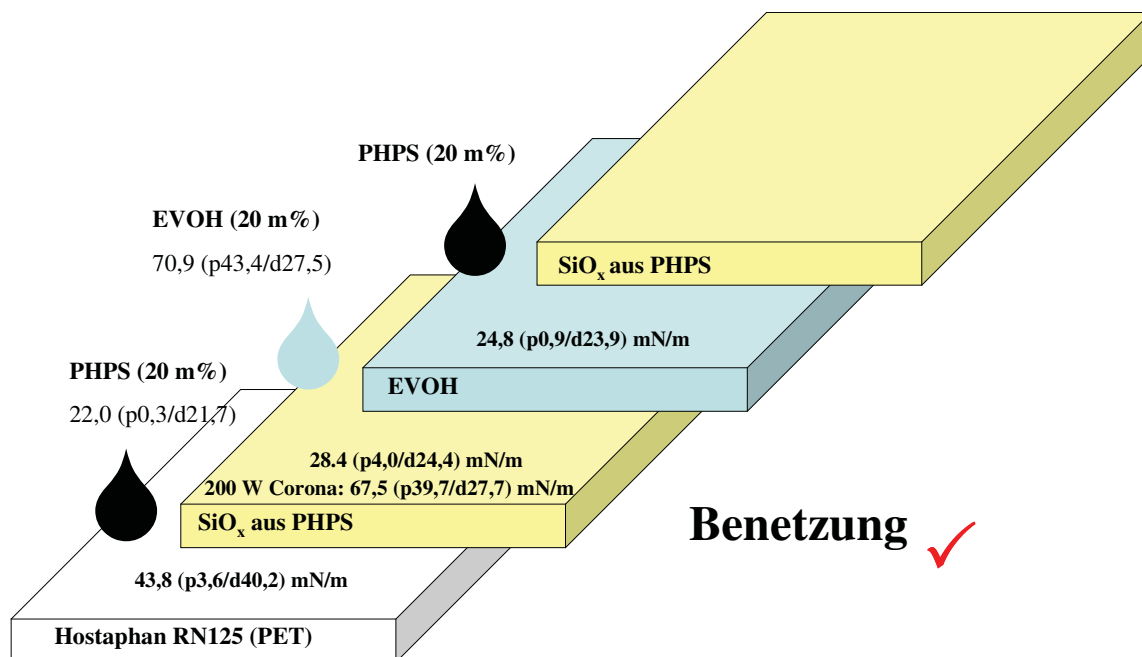


Abb. 2.14: Sicherstellung des erforderlichen Schichtaufbaus mittels Kontaktwinkelmessungen am Beispiel einer Dreifachbeschichtung: Beschichtungsmittel und zu beschichtende Oberflächen mit Angabe der Oberflächenenergien inklusive polarer (p) und disperser (d) Anteile

Als organische Zwischenschichten wurden Ethylenvinylalkohol (EVAL v. *EVAL Europe*, Aquaseal 2281 v. *paramelt*)-Polymere, bekannt für gute Sauerstoffbarriere und Polyolefin-Abkömmlinge (Aquaseal 2200 v. *paramelt*), als Wasserdampfsperre, ausgewählt und appliziert. In **Tabelle 2.5** sind die Versuche aufgelistet.

Tabelle 2.5 : Übersicht PHPS-Beschichtungen (SC, Spincoating) mit **20 m%**-Lösungen auf variablen Substraten

Bezeichnung	Basis	Stück	Bemerkung
SiOx20-6	SiOx20-3 Hostaphan RN125 125 µm PET	2	1x SC PHPS – thermisch gehärtet (ca. 600 nm) + 1x SC EVAL (DMF) - Heizplatte 10 min 100 °C (3-5 µm) danach 1x SC PHPS – thermisch gehärtet (ca. 600 nm)
SiOx20-8	SiOx20-3 Hostaphan RN125 125 µm PET	2	1x SC PHPS – thermisch gehärtet (ca. 600 nm) + 1x SC Aquaseal X 2281 - Heizplatte 10 min 100 °C (5-7 µm) danach 1x SC PHPS – thermisch gehärtet (ca. 600 nm)
SiOx20-9	SiOx20-2 OPP48 48 µm PP	2	1x SC PHPS – thermisch gehärtet (ca. 600 nm) + 1x SC Aquaseal X 2281 - Heizplatte 10 min 100 °C (5-7 µm) danach 1x SC PHPS – thermisch gehärtet (ca. 600 nm)
SiOx20-10	SiOx20-8	2	1x SC Aquaseal X 2281 - Heizplatte 10 min 100 °C (5-7 µm) danach 1x SC PHPS – thermisch gehärtet (ca. 600 nm)
SiOx20-11	SiOx20-8	2	1x SC Aquaseal X 2200 - Heizplatte 10 min 100 °C (5-7 µm) danach 1x SC PHPS – thermisch gehärtet (ca. 600 nm)
SiOx20-12	SiOx20-1 Colamin2 120 µm PE-EVOH- PE	2	1x SC PHPS – thermisch gehärtet (ca. 600 nm) + 1x SC Aquaseal X 2281 - Heizplatte 10 min 100 °C (5-7 µm) danach 1x SC PHPS – thermisch gehärtet (ca. 600 nm)

^{a)} **Materialien:** EVAL F101A, 10 m% DMF (4 g +36 g); 1 h unter Rückfluss - 160 °C - rühren, nicht filtriert, bei 100 °C im Labor gehalten, von Heizplatte 100 °C zum SC auftragen, 400 rpm 3 min; Aquaseal X2200, Ethylen/Octen-Copolymer in Wasser, 20 m% und mit 2,7 µm Filter filtriert, 150 mPas (23 °C), pH 11, H₂O-Barriere, 400 rpm 3 min; Aquaseal X2281, (Ethylen) vinylalkohol-Copolymer in Wasser, 20 m%, 500 mPas (23 °C), pH 5,5, O₂-Barriere, 600 rpm 3 min

Im **Anhang - A8** sind die entsprechenden, gemessenen Permeabilitäten zu finden; graphisch sind die Werte aller gespincoateten Proben (aus den **Tabellen 2.4** und **2.5**) in den **Abb. 2.15** bis **2.17** aufgearbeitet

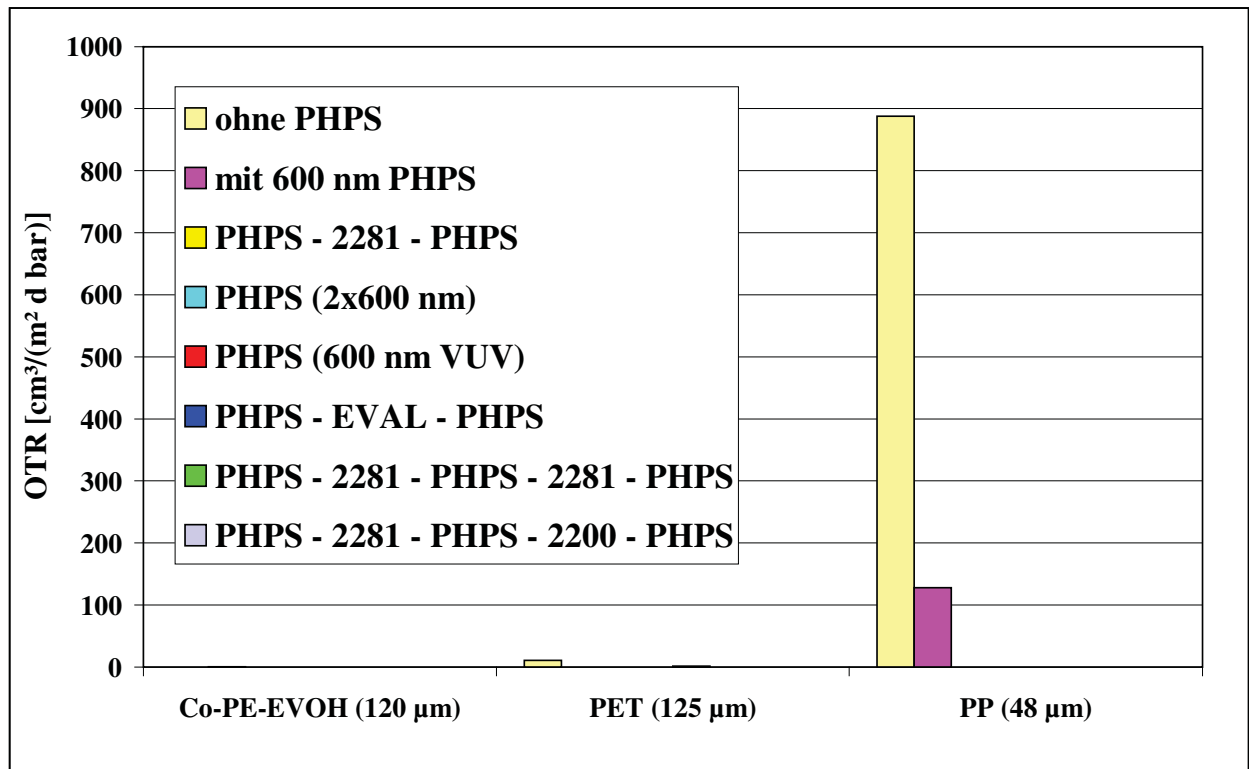


Abb. 2.15: Graphische Darstellung der OTR: 15 x 15 cm² - Spincoating

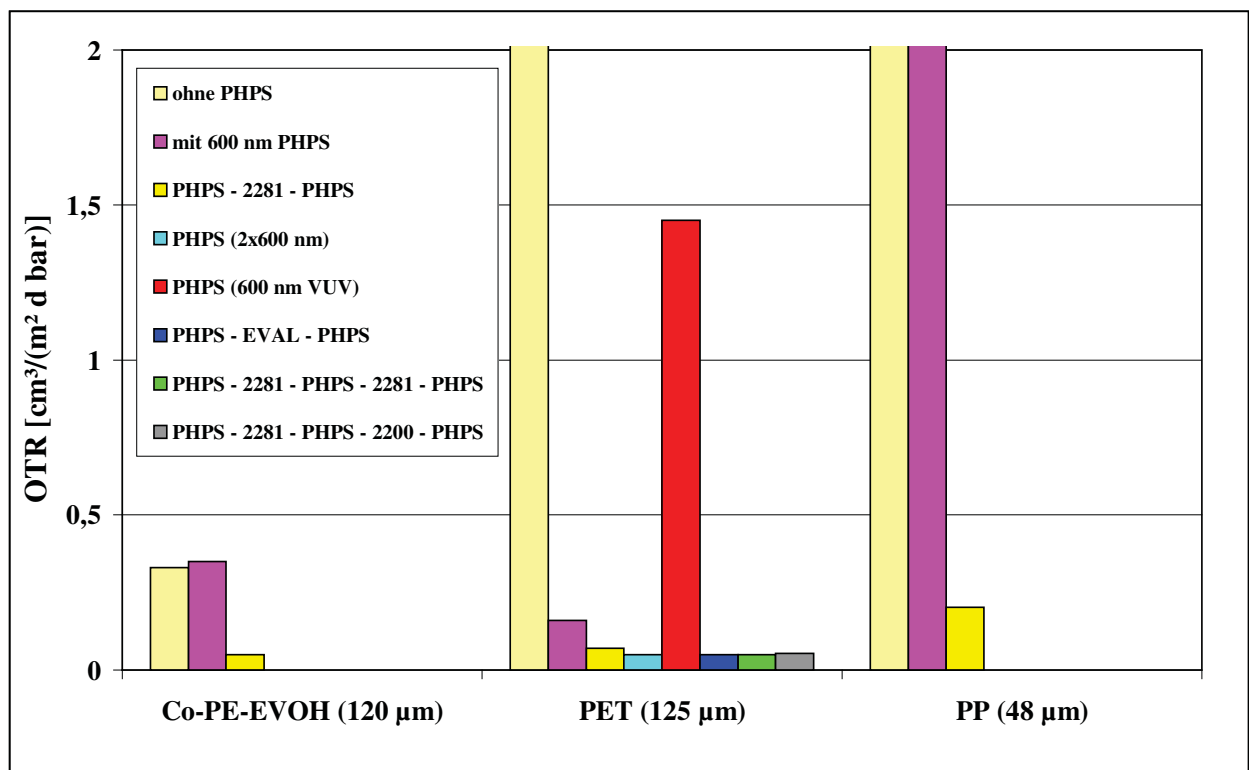


Abb. 2.16: Graphische Darstellung der OTR: 15 x 15 cm² - Spincoating - Auszug/Zoom aus Abb. 2.15 (die mit 0,05 cm³/(m² d bar) eingetragenen Werte bedeuten „kleiner als“ dieser Wert (Nachweisgrenze des Gerätes; PHPS immer 600 nm; 2281 und 2200 ca. 5-7 µm)

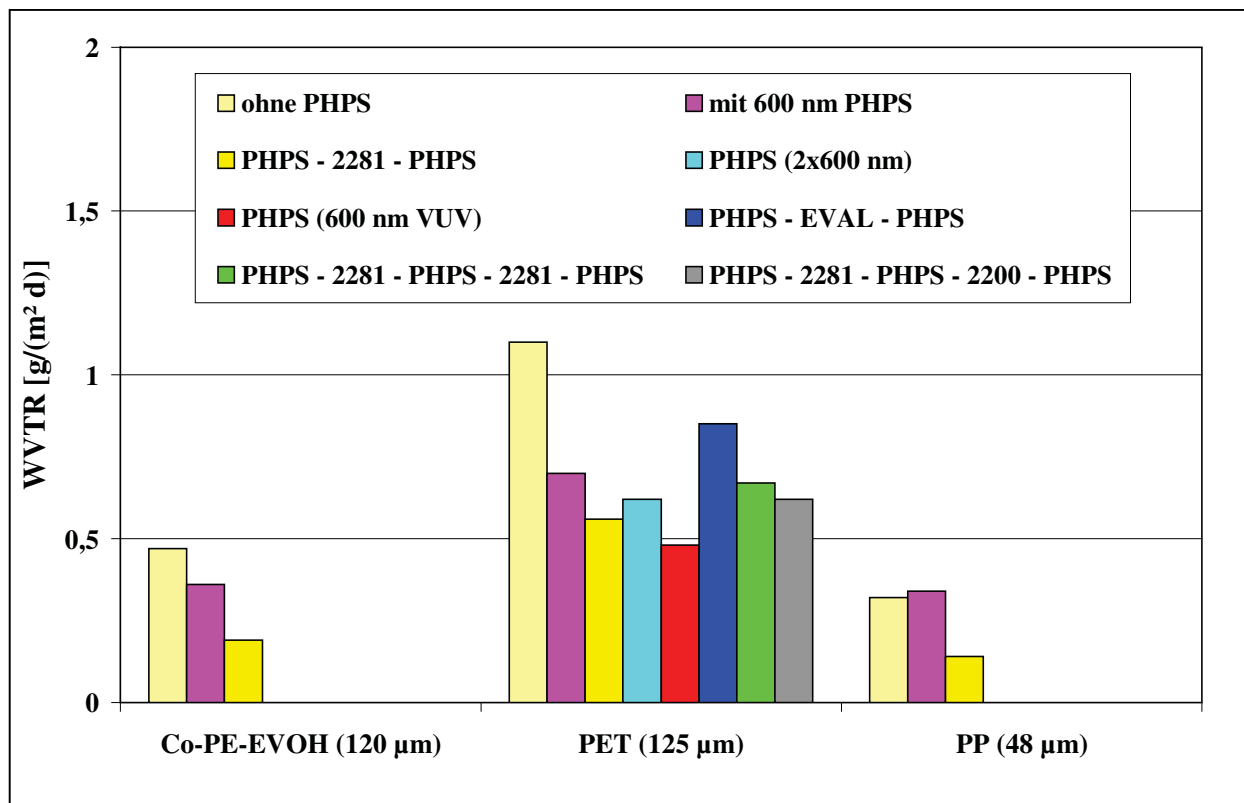


Abb. 2.17: Graphische Darstellung der WVTR: 15 x 15 cm² - Spincoating

Methoden:

- Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit ISO 15106-1, modifiziert, Mecadi Methode mit Individual Zero für Barrierematerialien (23 °C und 100% relative Feuchte)
- Messung der Gasdurchlässigkeit des Probenmaterials für Sauerstoff mit Trägergasverfahren nach ASTM D-3985 und DIN 53380-3 (23 °C und 50% rH, für 100 % Sauerstoff (1 atm Partialdruckdifferenz))
- Gemessen mit Mocon Oxtran

Wasserpermeation gravimetrisch

Aus der Prüffolie werden Muster mit einem Durchmesser von 88 mm ausgeschnitten (nach verfügbarer Probenfläche), die Dicke durch Mittelung von 10 Einzelmessungen bestimmt und jeweils in Edelstahltöpfe mit einem 2K-Epoxidharzkleber eingeklebt.

Die beschichtete Seite wird markiert und das Muster mit der Beschichtung zum Wasser eingebaut. Um die Undichtigkeiten der Verklebung bestimmen zu können und somit einen Blindwert zu ermitteln, werden bei jeder gravimetrischen Bestimmung jeweils 2 befüllte Töpfchen mit Alu verklebt.

O₂-Permeation

Die Proben werden passend für die Messzellen zugeschnitten und die Dicke durch Mittelung von 10 Einzelmessungen bestimmt. Die beschichtete Seite der Muster wird markiert und die markierte Seite wird zum Sauerstoff hin eingebaut und gemessen.

Probenausrichtung gegen Prüfmedium

Bei allen Tests befindet sich jeweils die beschichtete Seite gegen das Prüfmedium.

Für eine der Folien, Fünfschicht SiOx20-10, die bereits unterhalb der Nachweisgrenze von 0,05 cm³/(m² d bar) lag, konnte mit erhöhtem Messaufwand ein OTR von 0,014 cm³/(m² d bar) gefunden werden.

Oberflächenbilder und Querschnitte der Schichten bzw. Schichtstapel sind im **Anhang - A19** zusammengestellt.

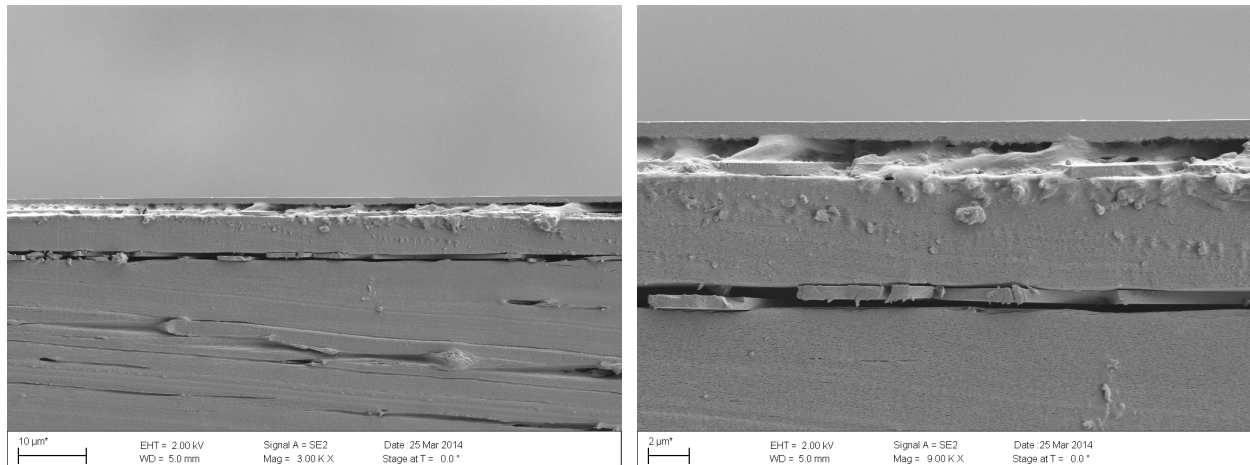


Abb. 2.18: REM-Aufnahme von SiOx20-11: PET-SiOx-EVAL-SiOx-PO-SiOx

Im Querschnitt einer mehrfach beschichteten Folien lassen sich gut die recht starren und beim Schnitt zerbrochenen SiO_x-Schichten und die weicher, dickeren Polymerschichten erkennen (**Abb. 2.18**).

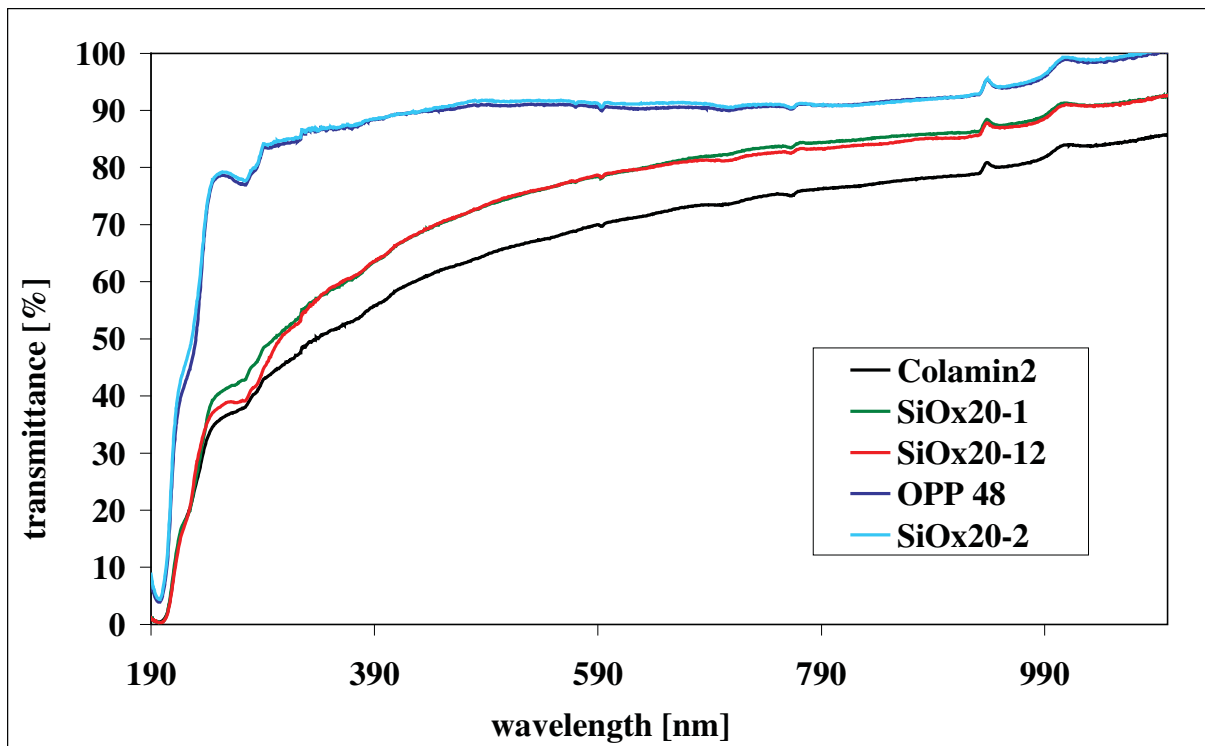


Abb. 2.19: UV/Vis-Transmissionskurven verschiedener Folien, Beschichtung über Spincoating und SiO_x-Schichtdicken von 600 nm

Die optische Durchlässigkeit nach Beschichtung ist gegeben (**Abb. 2.19** und **Abb. 2.20**).

Wie oben bereits diskutiert ist der Effekt einer Verbesserung der Lichtdurchlässigkeit an unebenen Folien größer. So auch hier. Die glatten Basisfolien OPP 48 und PET (Hostaphan RN125) zeigen keine Verbesserung aber auch keine Verschlechterung in ihrer Transmission (Rauigkeiten u.m. s.a. **Tab. A10.1** im **Anhang - A10**). Die PE-EVOH-PE-Verbundfolie Colamin2 dagegen hat aufgrund von Streuung und Reflexion eine viel geringere Basis-transparenz, sodass eine Glättung wie im Fall SiOx20-1 und SiOx20-12 eine ca. 10 %ige Verbesserung der Lichtdurchlässigkeit bewirkt (über den Bereich 400-1100 nm gemittelt).

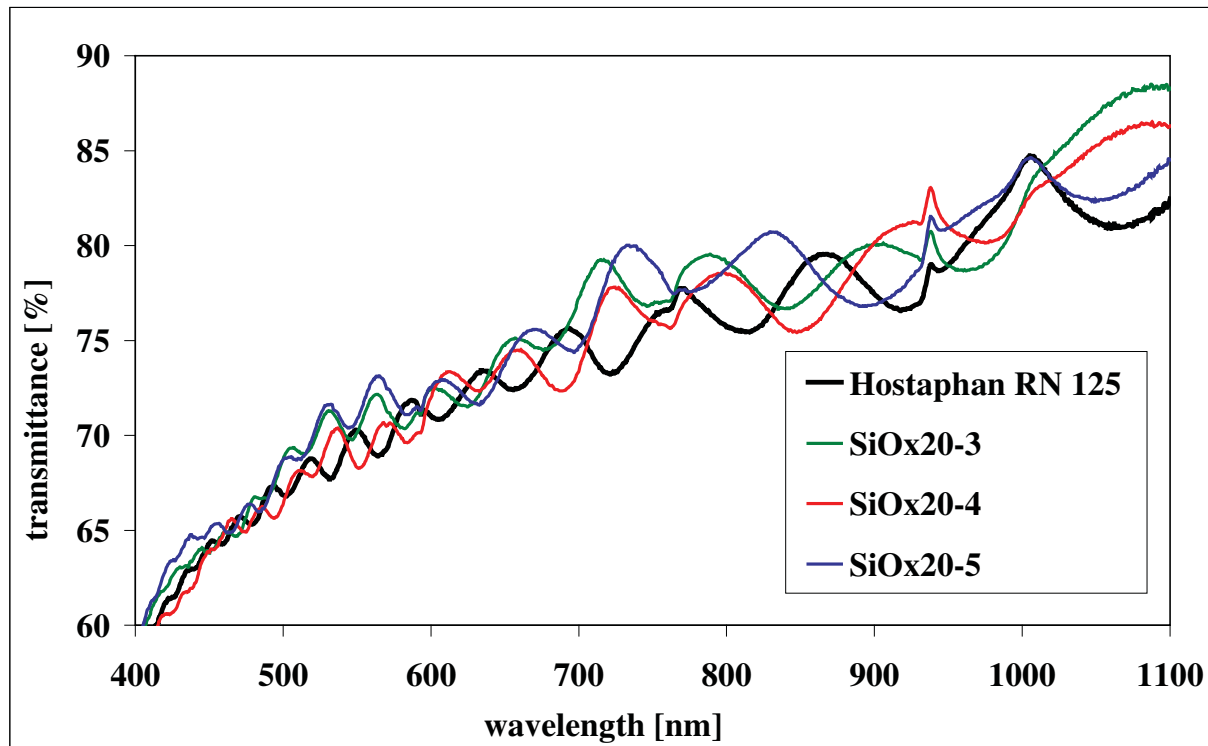


Abb. 2.20: UV/Vis-Transmissionskurven beschichteter PET-Folien, Beschichtung über Spincoating und SiO_x-Schichtdicken von 600 nm

Das mit diesen diskontinuierlich gefertigten Proben generierte Know-how wurde anschließend im weiteren Projektverlauf auf R2R-Verfahren übertragen.

2.2.4 R2R-Coating PHPS auf PET: von Einzelschichten zu Mehrschichtsystemen

Im **Anhang - A11**) sind die Beschichtungsprotokolle aller R2R-Versuche angehängt. Als Fazit aus den einzelnen Trials kann stichpunktartig festgehalten werden:

a) PHPS (R2R-Coating 20 m% PHPS)

- sehr gute Beschichtung auf Hostaphan; nur zwei Varianten, um das später, nach Dreifachbeschichtung anfallende Probenvolumen überschaubar zu belassen
- anschließend thermische Konvertierung/Lagerung

b) 2281

- 2 ml/min - zu geringe Dosierung - kein Film
- 6 ml/min geschlossener Film; untere Grenze der Dosierung auf die Breite gerechnet
- 10 ml guter Nassfilm; Pumpe arbeitet an Grenze der Belastbarkeit
- mehrmaliges Neubefüllen der Spritzen, Band läuft währenddessen durch LBA200 → für unbeschichtete Proben
- Film bei Aufwicklung trocken

c) PHPS auf 2281 (alle 3 Schichten)

- Antrag sehr gut,
- bei freigelassenen Stücken (für unbeschichtete Probenstücke), Gießler auf 0° vom Band weg, PHPS aber weiter laufen lassen, damit Schlitz nicht zusetzt
- Bandlauf und Aufwickeln grenzwertig, da Folie bereits zweimal durch die Anlage geführt und gewickelt/ mechanisch belastet wurde

Fazit aus allen 3 Schichten:

- SiO_x 3,2 ml/min bei 2 m/min – sehr guter Antrag und sehr gute Schicht
- doppelte SiO_x-Beschichtung per Spincoating gut machbar im Gegensatz zu den R2R-Versuchen –

bei zunehmender Schichtdicke, vermehrtes Auftreten von Rissen in der immer spröder werdenden Schicht, hervorgerufen durch mechanische Belastung (Bandtransport durch LBA200 und besonders Aufwicklung auf die Rolle)

- organischer Lack 2281: 10 ml/ min zwar homogenere Schicht mit ausreichender flächiger homogener Verteilung, allerdings im Maximum der Pumpleistung, absolute Obergrenze; Untergrenze bei 6-8 ml/min, teilweise bereits zu wenig Substanz → Beschichtungsfehler; → in folgenden R2R-Trials sollte 10 ml/min mit allerdings auf 10 m% verdünntem 2281 gefahren werden

In der **Abbildung 2.21** sind einige Fotos von den Rolle-zu-Rolle-Beschichtungen zur Veranschaulichung zusammengestellt. In der **Tabelle 2.6** sind die aus den R2R-Experimenten generierten Proben übersichtlich mit ihrer Materialzusammensetzung aufgelistet.



Abb. 2.21: Fotos R2R-Beschichtung PHPS: oben – Gießer an Antragswalze mit Beschichtungsspalt; Mitte links – Dosier-/Fördersystem; Mitte rechts – Nassfilm direkt nach dem Antrag; unten – Ab- und Aufwicklung der Folien-Rollenware

Tabelle 2.6 : Übersicht R2R-Beschichtungen – Probenbezeichnung und Auswahl für Barriermessung

Bezeichnung	Basis	Messung		Bemerkungen
		OTR	WVTR	
SiOx20-R1	HostaphanRN 125 125 µm PET	x	x	1x R2R PHPS – thermisch gehärtet (ca. 600 nm)
SiOx20-R2	HostaphanRN 125 125 µm PET	x	x	1x R2R PHPS – thermisch gehärtet (ca. 1000 nm)
SiOx20-R3	SiOx20-R1	x	-	1x R2R PHPS – thermisch gehärtet (ca. 600 nm) + 1x R2R Aquaseal X 2281 (14 µm)
SiOx20-R4	SiOx20-R2	x	-	1x R2R PHPS – thermisch gehärtet (ca. 1000 nm) + 1x R2R Aquaseal X 2281 (8 µm)
SiOx20-R5	SiOx20-R2	-	-	1x R2R PHPS – thermisch gehärtet (ca. 1000 nm) + 1x R2R Aquaseal X 2281 (14 µm)
SiOx20-R6	SiOx20-R1	x	x	1x R2R PHPS – thermisch gehärtet (ca. 600 nm) + 1x R2R PHPS – thermisch gehärtet (ca. 1000 nm)
SiOx20-R7	SiOx20-R3	x	x	1x R2R PHPS – thermisch gehärtet (ca. 600 nm) + 1x R2R Aquaseal X 2281 (14 µm) + 1x R2R PHPS – thermisch gehärtet (ca. 1000 nm)
SiOx20-R8	SiOx20-R5	x	x	1x R2R PHPS – thermisch gehärtet (ca. 1000 nm) + 1x R2R Aquaseal X 2281 (14 µm) + 1x R2R PHPS – thermisch gehärtet (ca. 1000 nm)
SiOx20-R9	SiOx20-R2	x	x	1x R2R PHPS – thermisch gehärtet (ca. 1000 nm) + 1x R2R PHPS – thermisch gehärtet (ca. 1000 nm)
SiOx20-R10	SiOx20-R4	x	x	1x R2R PHPS – thermisch gehärtet (ca. 1000 nm) + 1x R2R Aquaseal X 2281 (8 µm) + 1x R2R PHPS – thermisch gehärtet (ca. 1000 nm)
SiOx20-R7/PA	SiOx20-R7	x	x	1x R2R PHPS – thermisch gehärtet (ca. 600 nm) + 1x R2R Aquaseal X 2281 (14 µm) + 1x R2R PHPS – thermisch gehärtet (ca. 1000 nm) + Spray PA - Heizplatte 10 min 100 °C (ca. 40-60 µm)
SiOx20-R1/PA	SiOx20-R1	x	x	1x R2R PHPS – thermisch gehärtet (ca. 600 nm) + Spray PA - Heizplatte 10 min 100 °C (ca. 40-60 µm)

Eine Mehrfachbeschichtung übt einen auf die Unterschicht und deren Unebenheiten bezogenen glättenden Einfluss aus, was im **Anhang - A12)** anhand von Oberflächenuntersuchungen mittels konfokaler Weißlichtmikroskopie zu erkennen ist (s.a. **Anhang - A10)** zu Rauigkeiten). Über Ellipsometrie und über REM-Schnitte (**Anhang - A13)**, hier auch REM-Bilder der Oberflächen) ließen sich die theoretischen, bei der Beschichtung eingestellten Schichtdicken mit den erhaltenen überprüfen (**Tab. 2.7**). Eine relative gute Übereinstimmung kann gefunden werden; Diskrepanzen rühren von angesprochenem Ausgleich von Unebenheiten und von nur begrenzt zur Berechnung heranziehbaren Werten für Dichten der Formulierungen und der trockenen Materialien her.

Tabelle 2.7 : Übersicht R2R- Beschichtungen – Parameter und Vergleich berechnete zu gefundene Schichtdicke

Schicht	Variante	Besch.-mittel	Dosierung/ Breite	v [m/min]	d _{nass} [μm]	T _{dryer} [°C]	d _{trocken} ** ber, [μm]	d _{trocken} gef. Ellip. *** [μm]	d _{trocken} REM [μm]
1. SiO _x -Schicht	R1	PHPS (20 m%)	2,0 ml/min 16 cm	2	6,3	≈ 100	a) 1,30 b) 0,80 c) 0,50-0,25	d) 0,61	0,5-0,7
	R2		3,2 ml/min 16 cm		10,0		a) 2,0 b) 1,3 c) 0,80-0,40	d) 1,03	0,9-1,3
EVOH-Schicht	R3 (auf R1)	2281 (20 m%)	10 ml/min 16 cm	1	62,5	≈ 80	a) 12,5 d) 14,0	n.m.	8,0-10,0 (EVOH)
	R5 (auf R2)							n.m.	15,0-16,0 (EVOH)
	R4 (auf R2)		6 ml/min 16 cm		37,5		a) 7,5 d) 8,4	n.m.	n.b.
2. SiO _x -Schicht	R6 (auf SiO _x R1)	PHPS (20 m%)	3,2 ml/min 16 cm	2	10,0	≈ 100	a) 2,0 b) 1,3 c) 0,8-0,4	1,52 (Summe)	2,3-2,8
	R9 (auf SiO _x R2)							2,44 (Summe)	2,5
	R7 (auf EVOH R3, R4, R5))							n.m	0,6-0,7;8- 11;1,5-1,7 v.u. n.o.
	R8, R10 (auf EVOH R5, R4)							n.m	1,0-1,3;15- 23;1,5-1,8 v.u. n.o.

* hier lediglich Angabe Trockner LBA-200, es folgte für jede PHPS-Schicht eine separate thermische Nachbehandlung durch Lagerung der Rolle; **calculated layer thicknesses: a) assumed density formulation = density dry layer material = 1 g/cm³, b) PHPS-layer thickness uncured: density formulation = 0,82 g/cm³ and density of density dry layer material = 1,3 g/cm³ (uncured PHPS), c) assumed density formulation = 0,82 g/cm³ and density dry layer material = 2-4 g/cm³ (cured to SiO_x); d) density formulation = 1,12 g/cm³ and assumed density of dry layer material = 1,0 g/cm³; *** measured by ellipsometry

Selbst mit Einbau der Inline-Reinigung in die Beschichtungsanlage lassen sich Staubpartikel nicht vollkommen ausschließen; zusammen mit bereits oben genannten „Poren“ und mit Spannungsrissen, hervorgerufen durch Transport/Wicklung der Folien oder aber auch durch den Trocknungsprozess selbst, sind das die drei Hauptfehlerquellen für eine gute SiO_x-Beschichtung (**Abb. 2.22**). Mit der Mehrfachbeschichtung konnte auch dem entgegen gewirkt und somit die Defekte entkoppelt werden. In **Abb. 2.23** ist als positives Ergebnis die Schnittkante einer Dreifachschicht R2R-gefertigt auf PET zu sehen.

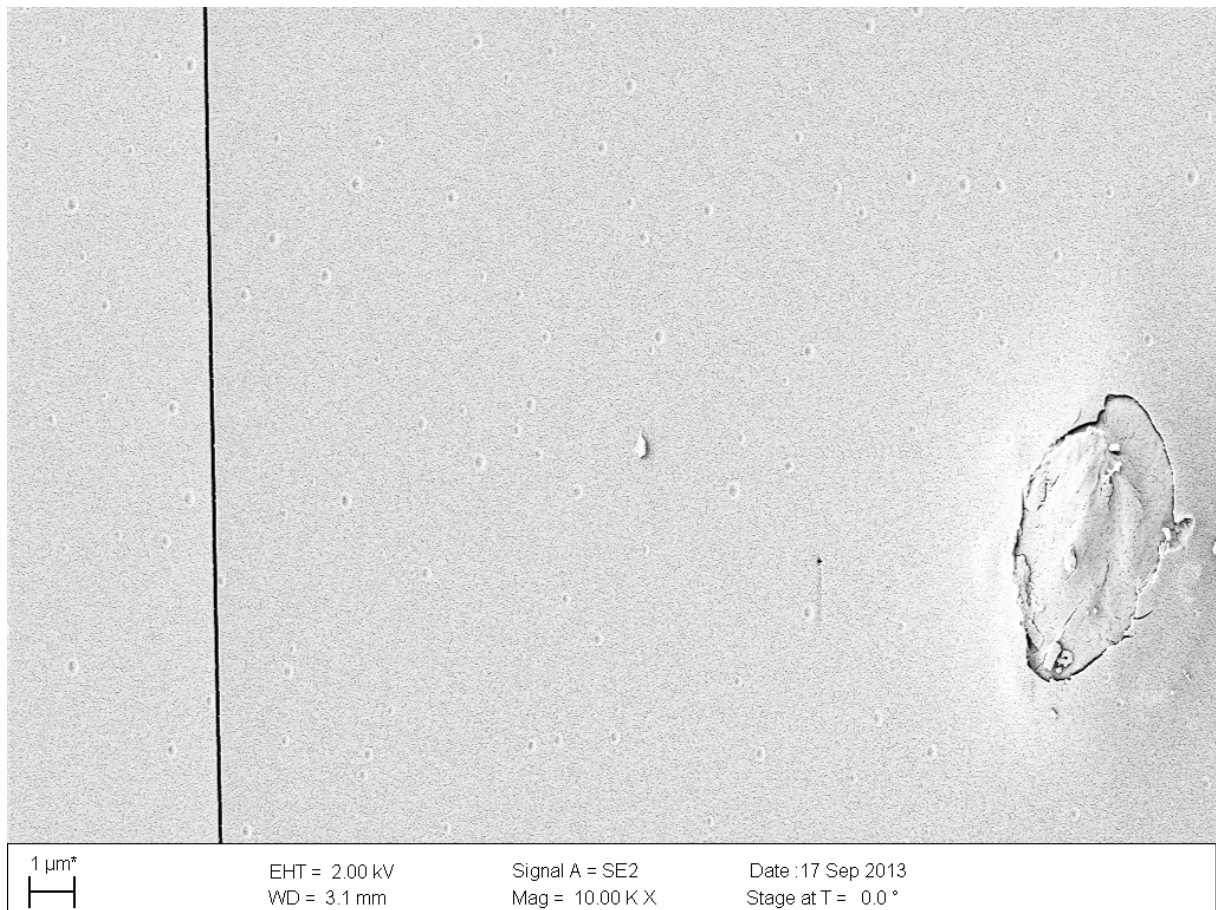


Abb. 2.22: REM-Aufnahme Oberfläche SiOx20-R1: Defekte in Einfach-SiO_x-Schichten

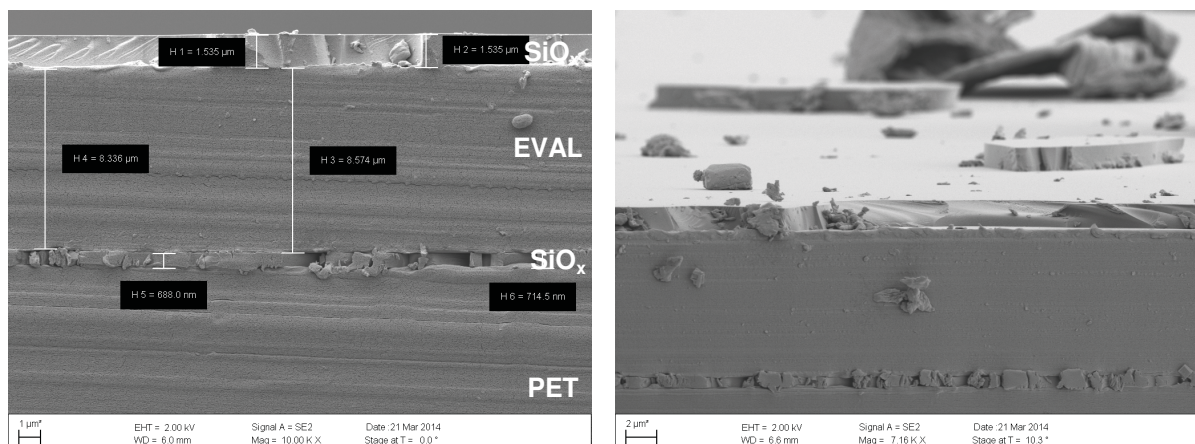


Abb. 2.23: REM-Aufnahme an einer Schnittkante SiOx20-R7: 3fach-Beschichtung PET - SiO_x - 2281 - SiO_x (Oberfläche s. **Anhang - A13**)

Die Lichttransmission im UV/Vis wurde an allen R2R gefertigten Sequenzen gemessen. Im Gegensatz zu den mit 5m%igem PHPS sehr dünn beschichteten Proben (s. **Kap. 2.2.2**) konnten bei Schichtdicken größer 600 nm, wie hier für SiO_x oder für Mehrfach-Anorganik-Organik-Schichten, keine bis geringe Verbesserungen der Transmission gefunden werden. Nichtsdestotrotz ist die optische Durchlässigkeit der Filme, auch aus mehreren Einzellschichten bestehend, hervorragend (**Abb. 2.24, Tab. 2.8**).

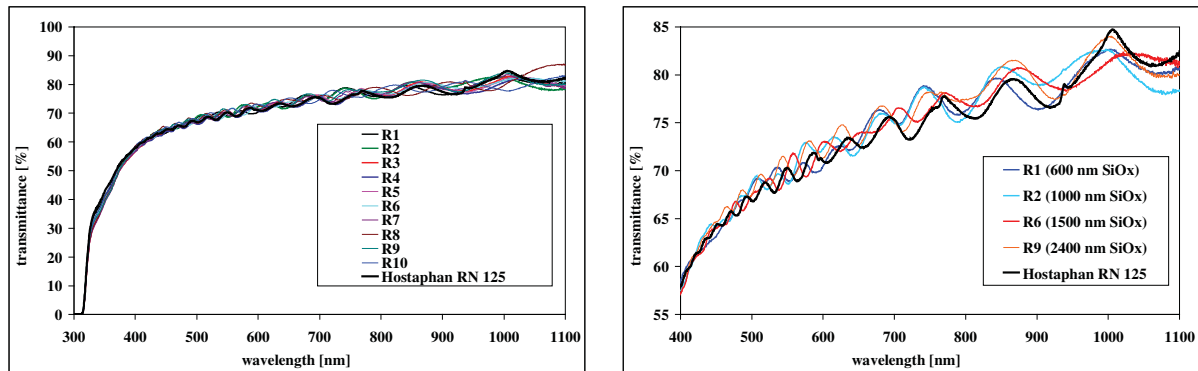


Abb. 2.24: UV/Vis-Transmissionskurven von R2R-beschichteter PET-Folie Hostaphan RN125: SiOx20-R1 bis -R10 (aus Tabelle 2.6)

Tabelle 2.8: Transmissionsänderungen von PET-Folien nach PHPS-Beschichtung mittels Spincoating und R2R-Coating (aus Tabellen 2.4-2.6)

Spincoating										
SiOx20-	3	4	5	6	8	10	11			
Ø $\Delta T_{rel.} [\%]$ ^{a)}										
400-1100 nm	1,9	0,9	1,8	2,5	2,4	-	-8,5			
$d_{SiOx} [nm]$ ^{b)}	500	1100	500	-	-	-	-			
n_{600}	1,48	1,53	1,46	-	-	-	-			
$Sa/S_q [\mu m]$ ^{c)}	0,246/ 0,301	0,093/ 0,116	0,326/ 0,395	-	-	-	-			
max. $\Delta T_{rel.} [\%]$										
400-1100 nm	8,9	6,5	8,5	5,4	8,1	-	-4,3			
min. $\Delta T_{rel.} [\%]$										
400-1100 nm	-3,1	-4,5	-2,5	-0,5	-1,0	-	-11,9			
R2R-Slot-die-coating										
SiOx20-	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9	R10
Ø $\Delta T_{rel.} [\%]$ ^{a)}										
400-1100 nm	0,33	0,66	0,04	-0,68	0,37	0,49	0,51	1,22	1,16	0,65
n_{600}	1,57	1,52	-	-	-	1,62	-	-	1,58	-
$d_{SiOx} [nm]$ ^{b)}	600	1000	-	-	-	1500	-	-	2400	-
$Sa/S_q [\mu m]$ ^{c)}	0,254/ 0,337	0,095/ 0,123	0,040/ 0,065	0,045/ 0,064	0,040/ 0,063	0,043/ 0,065	0,040/ 0,061	0,037/ 0,056	0,046/ 0,066	0,037/ 0,053
max. $\Delta T_{rel.} [\%]$										
400-1100 nm	5,79	5,62	2,12	1,89	2,32	3,78	3,94	6,79	3,97	6,46
min. $\Delta T_{rel.} [\%]$										
400-1100 nm	-2,78	-4,91	-4,01	-4,35	-3,69	-3,78	-4,68	-5,55	-3,00	-8,25

^{a)} relative Transmissionsverbesserung $\Delta T_{rel.} [\%] = (T_{coated} [\%] / T_{uncoated} [\%] - 1) \times 100 \%$, gerichtete Transmission Unicam; ^{b)} auf hundert gerundete Werte aus Ellipsometrie; ^{c)} mittels konfokaler Weißlichtmikroskopie bestimmte Flächenrauheit: Sa (mittlere) bzw. Sq (quadratische)

Schließlich wurde über OTR- und WVTR-Messungen die Barrierewirksamkeit getestet (**Anhang - A14**). Die Wasserdampfpermeation konnte auf ca. die Hälfte des Ursprungswertes gesenkt werden. Die Sauerstoffpermeation ließ sich sogar um über 2 Größenordnungen absenken. Und das bereits mit einer einzigen Schicht: von $10,8 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \text{ d bar})$ für PET zu $0,09 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \text{ d bar})$ SiOx20-R1 (**Abb. 2.25**).

Eine Erklärung für die unzureichende Absenkung der Wassersperre kann bis dato nicht gegeben werden. Eine Vermutung ist aber, dass sich an der Oberfläche und somit auch an den Defekten selbst (durch die die Permeation ausschließlich stattfindet) ein dünner Wasserfilm abscheidet, der dann den Gradienten der Konzentration innen-außen erhöht und damit den Stofftransport durch diese Transportpfade forciert. Weiter Arbeiten dazu werden projektnachfolgend angestrebt um diesen Effekt zu klären.

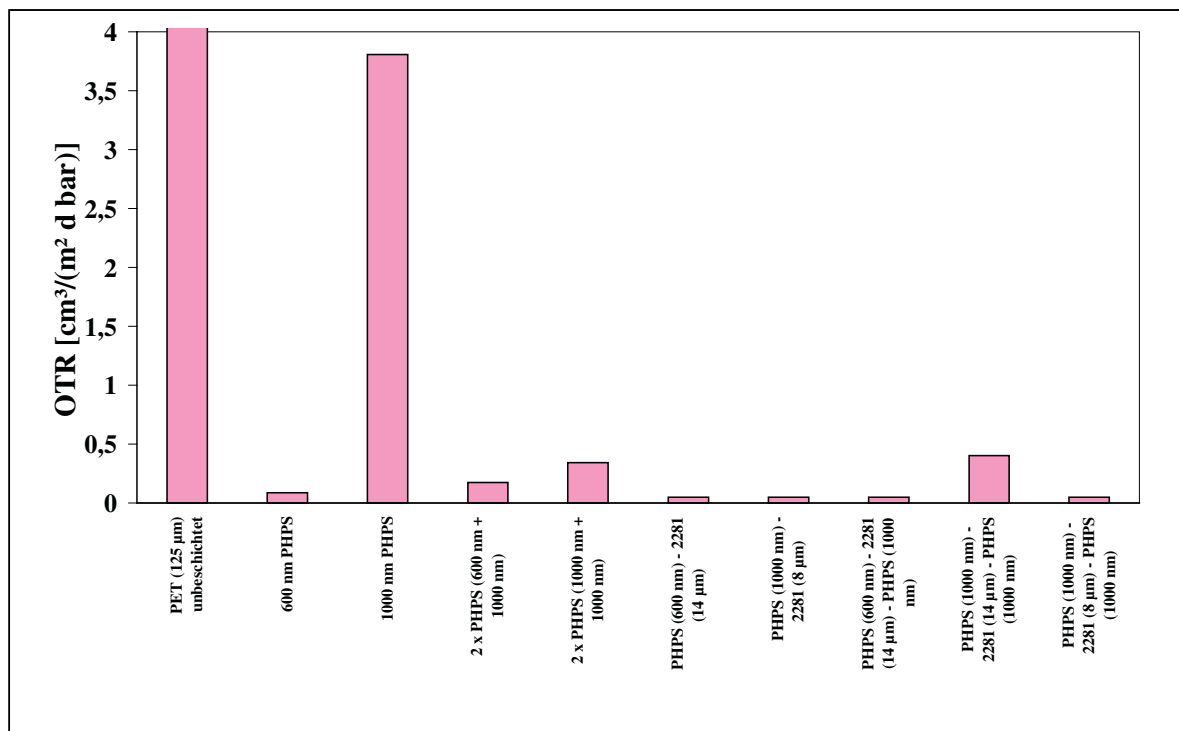
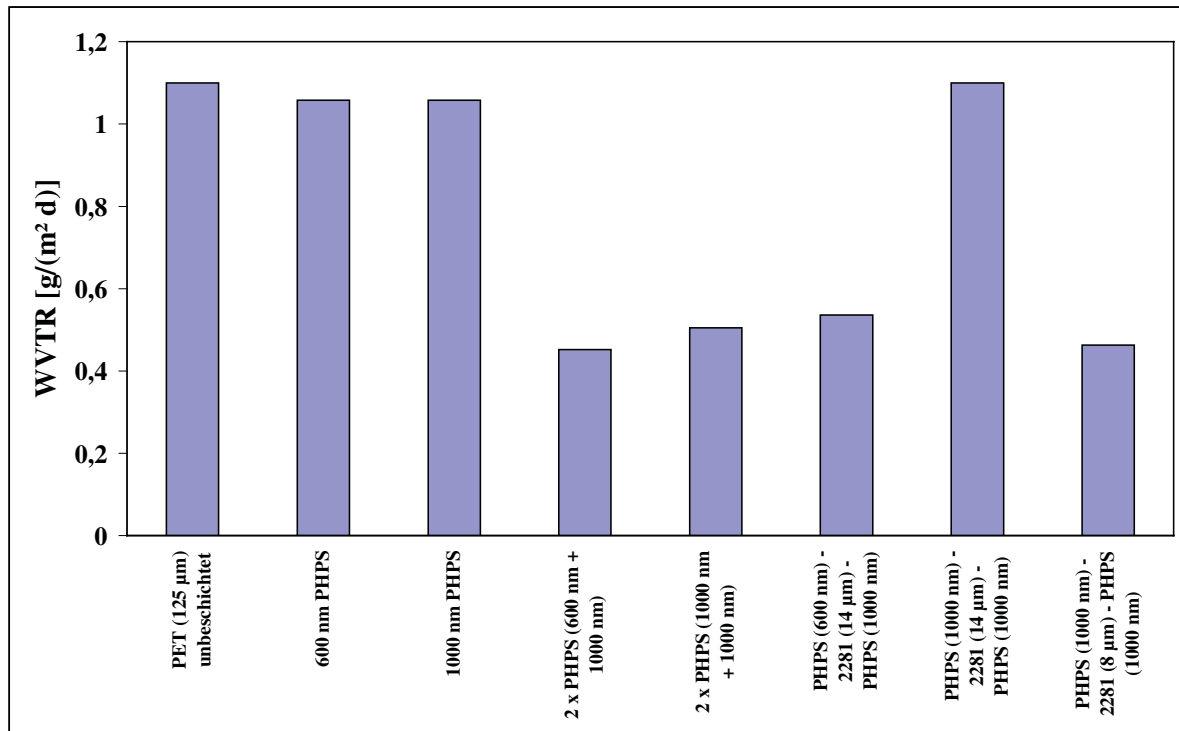


Abb. 2.25: Graphische Darstellung der Barrierewerte oben WVTR, unten OTR von R2R-gefertigten Barrierefolien (aus **Tab. 2.6**)

Für Sauerstoff werden sehr gute Werte gemessen, mit der Bemerkung, dass es sich (aus zeitlichen und finanziellen Gründen) jeweils um Einzelmessungen handelt. Daher ist der Unterschied zwischen 600 nm und 1000 nm SiO_x zukünftig mit weiteren Messungen zu überprüfen. Mit Zunahme der Schichtdicke der anorganischen Schicht wird diese immer spröder, wodurch bei Biegung/mechanischer Belastung in der Beschichtungsanlage Risse in der Schicht entstehen, die eine ideale Barriere verhindern. Es ist bemerkenswert, dass dennoch Proben mit 2 µm SiO_x (Doppelbeschichtung) die Barriere im Vergleich zu PET so gut absenken.

Ratsam für zukünftige Applikationen ist allerdings die Schichtdicke herabzusetzen bzw. ein Optimum zwischen guter Barriere und noch gegebener mechanischer Flexibilität zu finden, was im Rahmen der Projektarbeit nicht möglich war.

Das SiO_x -Material selbst ist nahezu ideal konvertiert, mittels EDX-Elementanalyse konnte nach thermischer Härtung ein Elementverhältnis von $\text{Si}_{1,00}\text{O}_{1,93}$ gefunden werden (am Bsp. $\text{SiO}_x20\text{-R1}$, **Anhang - A15**). Die Schicht ist stickstofffrei, wonach lediglich ein minimaler Silanol-Anteil im fertigen Film verbleibt. TGA- und DSC-Untersuchungen an PHPS und vorgetrocknetem PHPS wurden ebenfalls durchgeführt (**Anhang - A16**), die allerdings nur schwer zu interpretieren sind. Zu viele Faktoren scheinen die Trocknung und Konversion des Materials zu beeinflussen. So wurde einmal unter inerter N_2 -Atmosphäre und einmal an Luft gemessen, was bereits zu Veränderungen führt. Interessanterweise lassen sich teilweise Massenzunahmen bei längerem Konvertieren bzw. bei höheren Temperaturen nachweisen (z.B. **Abb. A16.4**), wohingegen im DSC keine Energieveränderungen in der zweiten Aufheizrate erkennbar sind.

Diese Effekte bedürfen einer tiefergehenden Untersuchung in anschließenden FuE-Projekten.

Schlussendlich wurden zu Demonstrationszwecke Versuche zur Einkapselung von OPV-Modulen – als mögliches Anwendungsszenario – vorgenommen. Dafür wurden drei Folien zusätzlich mit einem löslichen Polyamid-Derivat besprüht, um eine verbesserte Haftung von Klebstoff und Barrierefolie zu schaffen. In **Abb. 2.26** ist eine solche Folie im REM-Schnitt gezeigt (weitere REM-Aufnahmen s. **Anhang - A17**). Es lassen sich gut die drei SiO_x -Schichten erkennen, wie auch die durch das Sprühen (Tröpfchenbildung) hervorgerufene inhomogene Materialverteilung an der Oberfläche.

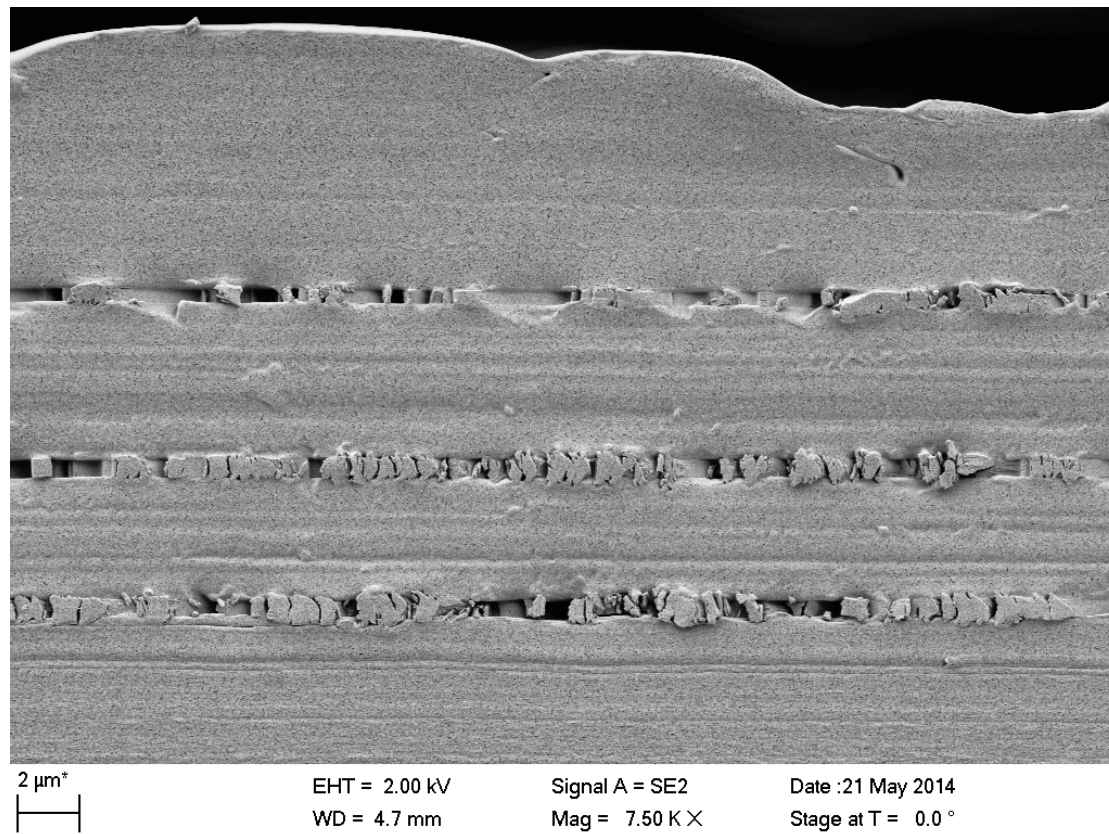


Abb. 2.26: REM-Aufnahme von $\text{SiO}_x20\text{-10/PA}$ (5-fache Beschichtung und on Top PA per Spraycoating)

Polymere Solarzellen (PSC) wurden hergestellt (Bedingungen s. **Anhang - A18**) und jeweils zu fünf auf einem Substrat zu einem Modul mit in Summe 1140 cm^2 aktiver Fläche verschaltet. Anschließend wurden die Module in inerter Atmosphäre ähnlich einem Briefumschlag in die Barrierefolien eingekapselt. Die Klebung mit einem *De/o*-Klebstoff wurde ausschließlich über die Ränder bewerkstelligt, um nicht die aktiven Komponenten zu beeinflussen. Die besprühte Seite der Folien war jeweils die innere.

Als Kontakt wurde ein Cu-Klebeband eingebettet (**Abb. 2.27**).

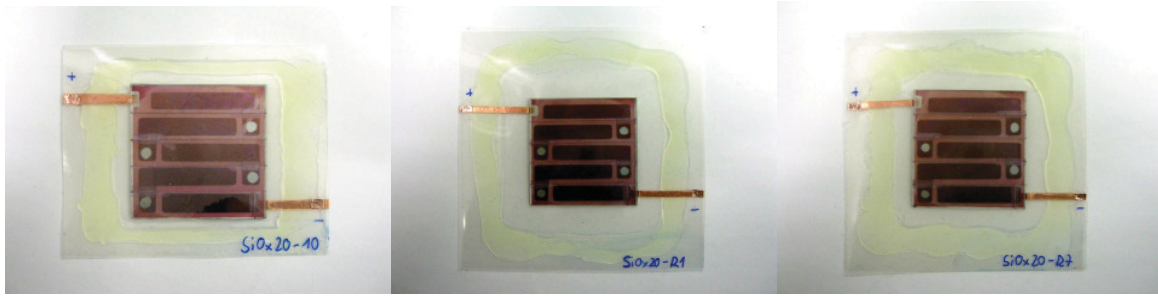


Abb. 2.27: in Barrierefolien eingekapselte PSC

Es ist auch aus eigenen Erfahrungen heraus bekannt, dass eine Degradation an Luft sehr schnell, innerhalb von wenigen Minuten, zu einem Einbruch des Leistungsvermögens von PSC führt, daher wurde auf eine ungekapselte Referenzzelle verzichtet. Die Zellen wurden unter AM1.5 belichtet und gemessen. Anschließend erfolgte jeweils eine Lagerung an Luft im Dunkeln, bis zur nächsten Messung. In der **Abb. 2.28** ist der zeitliche Verlauf der Kennwerte der PSC dokumentiert.

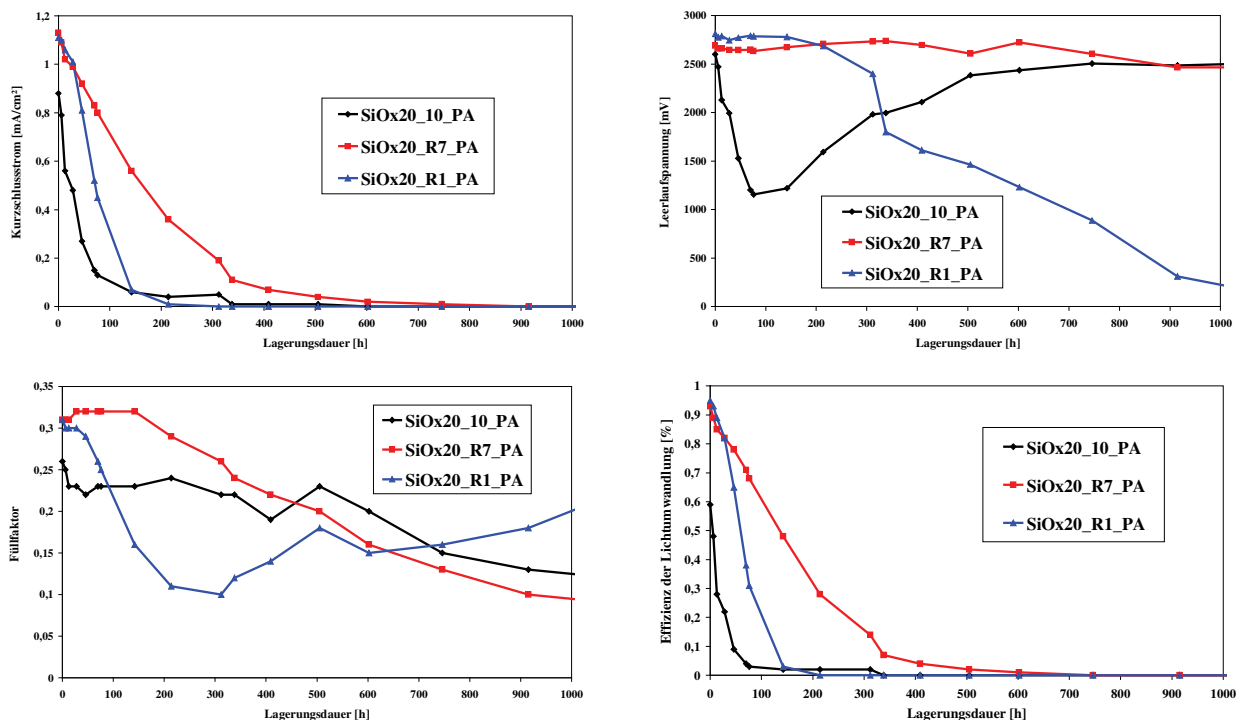


Abb. 2.28: Zeitlicher Verlauf der Kennwerte der PSC in Abhängigkeit zur Barrierefolie

Einen Zusammenhang der Kurvenverläufe zu den gemessenen Barrierewerten herzustellen ist nicht trivial. Es ließ sich erwarten, dass die Spincoating-Probe (SiOx20-10) mit fünf Barriereschichten den besten Schutz liefert. Was so nicht eintrat. Bereits nach etwas mehr als 10 h ist die Effizienz der Lichtumwandlung auf lediglich die Hälfte des Ursprungswertes gefallen. Zudem kann ein ungewöhnlicher Abfall der Leerlaufspannung mit einem anschließenden Wiederanstieg beobachtet werden, was gegenwärtig nicht erklärt werden kann. Es könnte beispielsweise mit der nachträglichen Polyamid-Schutzschicht zusammenhängen, was bei SiOx20-R1 und -R7 ebenfalls einen ungünstigen Einfluss auszuüben scheint (s. Barrierewerte). Der Leistungsabfall wird in allen Fällen hauptsächlich durch den Abfall des Kurzschlussstromes verursacht, bei SiOx20-R1 zudem durch eine sich verringernde Leerlaufspannung. SiOx20-R7 zeigte die größte Lebensdauer und hat selbst nach über 300 h noch ein Zehntel der Ausgangsleistung. Das klingt nicht viel, ist aber bereits für einen ersten Test sehr beachtlich. SiOx20-R7 ist sowohl in WVTR als auch OTR besser als SiOx20-R1, was zumindest diesen Unterschied erklärt. Störende Einflüsse wie unzureichende Dichtigkeit durch die manuelle Verkapselung und das Herausführen des Kupferbandes können ebenfalls nicht ausgeschlossen werden.

Erste wenige mechanische Prüfungen wurden durchgeführt (**Anhang – A20**), die einer weitergehenden Untersuchung und Reproduzierbarkeit bedürfen. Vor allem im Biegeversuch sind stärkere SiO_x-Schichten ungünstig. Die Haftung der Organik an den SiO_x-Schichten soll in zukünftigen Forschungsvorhaben untersucht und optimiert werden.

3. Bewertung der erzielten Ergebnisse in Gegenüberstellung mit den Zielsetzungen des Antrages, Bezugnahme auf die Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit, Bezugnahme auf die wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Die Arbeiten des Projektes teilten sich in Materialsynthesen und Beschichtungen mit Polysilazanen für Barriere Zwecke. Alle geplanten Arbeitspakete dazu wurden bearbeitet.

Für ersteres war es das Ziel, neue, variabel funktionalisierte Polyoxazoline zu generieren. Dieses Ziel wurde erreicht. Es konnte gleich ein ganzer Pool an neuen Oxazolin-Monomeren, die als Ausgangsmaterialien notwendig sind, synthetisiert werden, wobei festzuhalten bleibt, dass die Cyclisierung zum Oxazolin mit Fluoralkyl-Gruppen in allen getesteten Varianten fehlschlägt. Die Analyse zeigt zwar eine Umsetzung mit Ethanolamin, allerdings deuten die Kopplungskonstanten im NMR-Spektrum auf ein Stagnieren auf der Stufe des Amids hin. Insofern ist eine Überführung der hydrophoben-Eigenschaften solcher Gruppen ins Polymer und somit in die Applikation als Coating, wie es das Projekt vorsah, nicht möglich. Für viele weitere Oxazoline funktionierte die Einführung beispielsweise von Ethylenglycol-Gruppen als Gegenpart zu den wasserabweisenden Fluoropolymeren sehr gut, so dass diese für die sich anschließende Polymerisation zur Verfügung standen. Nach Ausloten verschiedener Synthesebedingungen (Lösungsmittel, Katalysator, Starter, ...) am Beispiel der Stearinsäureoxazolin-Polymerisation konnte wie geplant eine Variante der Polymerisation als bevorzugt geeignet identifiziert und am TITK etabliert werden, was ein Ziel hierbei war. Daraufhin konnte diese Synthese auf andere Oxazoline übertragen werden. Alle neuen Materialien wurden umfassend charakterisiert und sind in ihrer Struktur gesichert. Beschichtungsexperimente mit den hergestellten Polyoxazolin-Polymeren zeigen sehr schön, wie die Hydrophilie einer Oberfläche variiert und verbessert werden kann, was für Applikationen wie „easy-to-clean“ oder „anti-fog“ von Nutzen sein kann.

Im zweiten Schwerpunkt lag der Fokus auf „Beschichtung“ – Umsetzung des Konzeptes „Glas aus Lösung“. Die Arbeiten wurden nach Projektplan durchgeführt. Die Ergebnisse sind sehr positiv. Im Einzelnen heißt das, dass nach Auswahl und Beschaffung verschiedener Materialien, deren Untersuchungen sowie nach Vorversuchen PHPS nasschemisch appliziert und erfolgreich zu SiO_x konvertiert werden konnte. Es ließen sich Mono- und Multilayer-Aufbauten bis hin zu drei und fünf Schichten Rolle-zu-Rolle (R2R) und mittels Spincoating herstellen, wovon bis zu drei anorganisch sind. Die gefundenen optischen und die Barriere-Eigenschaften waren sehr gut. Ausnahme ist die noch nicht in dem Maße wie erhofft stattfindende Absenkung der Wasserdampfdurchlässigkeit bei Erhöhung der Schichtanzahl. Dieses gilt es in weiteren Forschungsaktivitäten unter die Lupe zu nehmen. Durch den engen Projektzeitplan und die Fülle der durchzuführenden Arbeiten bedingt, konnten keine tiefer gehenden Studien dazu stattfinden. Das gilt ebenso für die Schichtdickenfeinjustierung, welche Schichtdicke ist minimal für eine gute Barrierewirkung notwendig und welche ist aufgrund der zunehmenden Brüchigkeit noch zulässig. Das TITK plant für ein grundlegendes Verständnis Folgeprojekte speziell dazu. Die im Projekt getätigten Anschaffungen - inline-Reinigung und Dosimeter - wurden erfolgreich an der TITK eigenen Laborbeschichtungsanlage integriert bzw. in die Arbeiten einbezogen. Dadurch konnte die Defektdichte verringert und die Konvertierung von Polysilazanen definiert untersucht werden. Die externen Messungen der Barrierewerte als Leistungen Dritter waren aufgrund des hohen Probenaufkommens bei oftmals sehr langen Messdauern (mehrere Tage) erforderlich, um die am TITK vorhandenen Messungen zu unterstützen/ zu entlasten.

Zusammenfassend bleibt festzuhalten, dass alle geplanten Arbeitspakete bearbeitet wurden, die geleistete Arbeit, die Anschaffungen und die Leistungen Dritter notwendig und in Breite und Art angemessen waren. Teils dem großen Umfang der Arbeiten geschuldet, teils durch, wie oben beschrieben, unerwartete Ergebnisse, die eine Weiterverfolgung einzelner Strategien nicht sinnvoll erscheinen ließen, war es unmöglich, alle geplanten Versuche umzusetzen. Nichtsdestotrotz ist das Projekt erfolgreich verlaufen; die gewonnenen Kenntnisse bzw. die Resultate vor allem zur R2R-Beschichtung, zu Multilayeraufbauten, zu den gefundenen Barrierewerten bis unterhalb der Geräte-Nachweisgrenze von $0,05 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \text{ d bar})$ für den Sauerstoffdurchtritt und schließlich zur Polymersynthese werden in die weitere Entwicklung einfließen und zu einer zukünftigen Herstellung von transparenten Hochbarrierefolien beitragen.

4. Wirtschaftliche Verwertung der Vorhabensergebnisse, aktualisierter Verwertungsplan

- Zielgruppen für die wirtschaftliche Verwertung des FuE-Ergebnisses, Anwendungsbereiche,
- Schilderung der Markt- und Wettbewerbssituation,
- Charakterisierung der Marktgröße, der Marktentwicklung und des angestrebten Marktanteils,
- Marketing- und Vertriebskonzeption für das neue Erzeugnis/Verfahren ggf. Erzeugniskalkulation,
- eigene Umsatzerwartung aus der Verwertung der FuE-Ergebnisse nach Art und Umfang für 5 Jahre nach Projektabschluss mit Ausweis der anteiligen FuE-Kosten und Gewinne,
- ggf. in Drittunternehmen durch die Nutzung des FuE-Ergebnisses entstehende Umsätze (5 Jahre),
- Transferkonzeption.

Die bereits im Projektantrag zusammengestellten Analysen zum Anwendungsspektrum von transparenten Hochbarrierefolien, zu den Zielgruppen, zur Wettbewerbssituation, zur Einschätzung der Marktgröße und der Markteintrittschancen, zu den wirtschaftlichen Effekten, zur Transferstrategie und zur Kalkulation können nach wie vor als aktuell und gültig betrachtet werden. Daher wird an dieser Stelle auf den **Anhang 5 - „5. Vermarktungs-/Transferkonzept“** des Projektantrages verwiesen und im Folgenden lediglich auf Änderungen eingegangen sowie Bemerkungen und Ergänzungen angefügt.

Der Bedarf von flexiblem Verkapselungsmaterial ist größer denn je und das Interesse daran hat in den vergangenen zwei Jahren weiter zugenommen, vor allem für Devices der „Organischen Optoelektronik“ (plastic electronics/ organic electronics, s. **Abb. 4.1** und **Abb. 4.2**)²⁻⁵. Denn gerade der Markteintritt perspektivischer Produkte, wie flexible OLED oder organische Sensoren und Solarzellen, hängt unweigerlich von einem sicheren Schutz der empfindlichen organischen Komponenten vor Sauerstoff und vor Wasser ab. Kommerziell ist das Problem auch heute nicht gelöst; unseres Wissens ist keine kommerzielle Folie für diese Zwecke am Markt verfügbar.

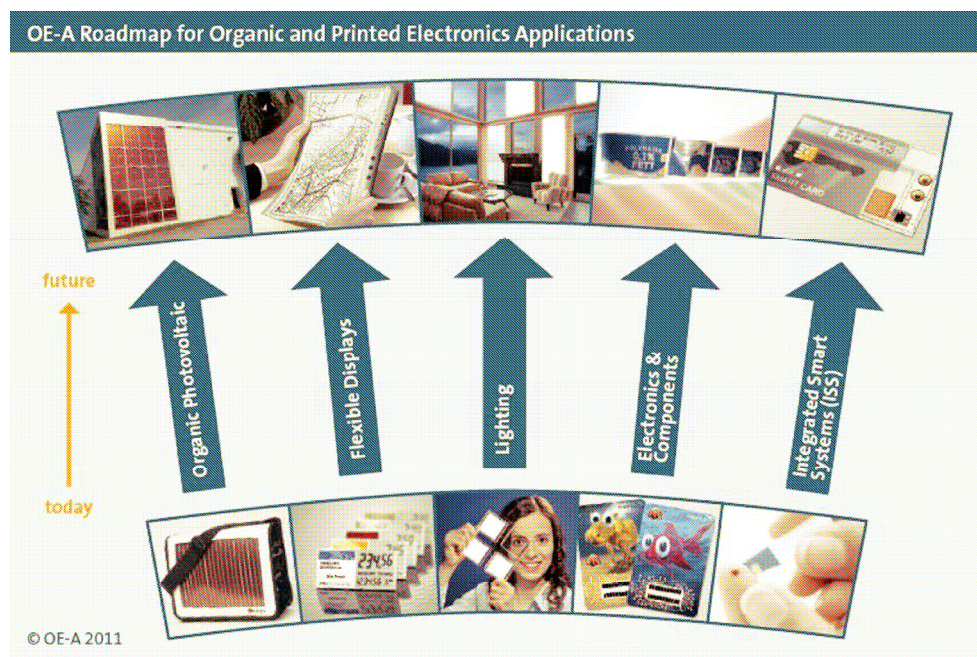


Abb. 4.1: OE-A Roadmap für „organic and printed electronics application“ - verschiedene Anwendungen⁶

² S. Amberg-Schwab, „Barriere-Verbundfolien – so gut wie nötig oder so gut wie möglich?“, SKZ/Innoform Coaching, 11.-12.09.2013, Würzburg.

³ Pressemitteilung Fraunhofer COMEDD „Verkapselungslösungen aus Dresden auf der ICCG 10“ Dresden, 25. Februar 2014

⁴ L. Prager, U. Helmstedt, H. Herrnberger, M. Münch, O. Kahle, F. Kita, A. Pender, M. Stasiak, „Design, photochemisch initiierte Herstellung und Eigenschaften von Hochbarriere-Verkapselungsfolien für flexible PV-Module“, 21. NDVaK – Beschichtung, Modifizierung und Charakterisierung von Polymeroberflächen, 14.-17. Oktober 2013, Dresden

⁵ R. Prasad „Roll-To-Roll Production of Ultra-Barrier Films“ Printed Electronics Europe 2014, April 2, 2014 Berlin

⁶ Organic and Printed Electronics 4th Edition, 2011, 5

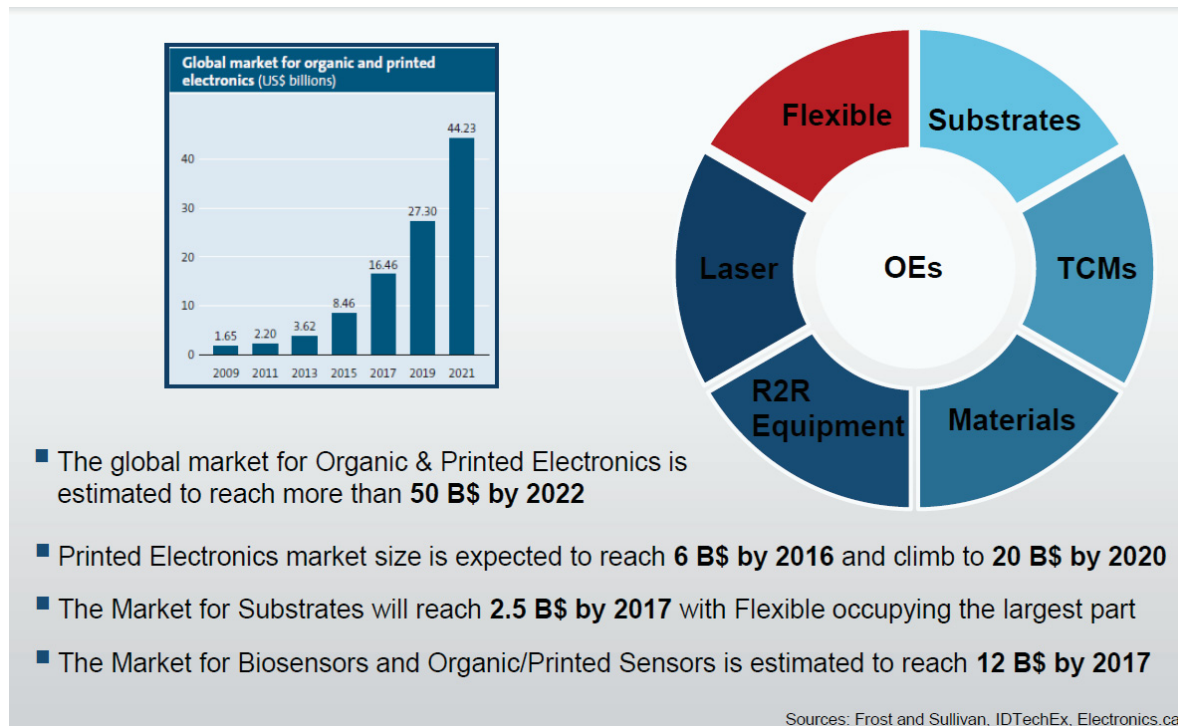


Abb. 4.2: Übersicht mehrerer aktuellen Marktzahlen nach Koidis⁷

Ein großer Markt für immer besser werdende Barrierefolien ist zusätzlich für anorganisch basierte, ebenfalls mechanisch flexibel zu gestalten mögliche, Photovoltaik-Elemente und für den Bereich Lebensmittelverpackung vorhanden. Hier sind die Anforderungen an die Barriere zwar geringer, dafür aber die an die mechanische („Knittern“) und/oder an die UV-Belastbarkeit (20 Jahre Lebensdauer für PV) ungleich höher.

An der Marketing- und Vertriebskonzeption für das neue Erzeugnis/Verfahren hat sich prinzipiell nichts geändert. Das Produkt „Transparente Hochbarrierefolie“ ist äußerst lukrativ und das TITK wird projektnachfolgend weiterhin eine zukünftige Herstellung anpeilen. Auch die bereits im Antrag aufgeführten Punkte: „... Zur weiteren Verwertung der Projektergebnisse sollen zudem Folgeprojekte mit Industriebeteiligung zu besonders aussichtsreich erscheinenden Applikationen durchgeführt werden, in deren Folge aufbauende Produkte mit Marktpotential vorbereitet werden. Die Weiterentwicklung der Folien bis zur Produktreife für OLED (WVTR bis 10^{-6} -Bereich) wird dabei ein Schwerpunkt sein. Darüber hinaus können einzelne Ergebnisse auch kurzfristig in die Industrie überführt werden sowie aus dem Projekt eventuell hervorgehende Patente vermarktet werden (z.B. Lizenzen). Dabei sollen die nachfolgend genannten Punkte unterstützend wirken:

- Prototyp-Demonstration auf Industriemessen
- TITK-Internetseite
- Veröffentlichung in von der Industrie ausgewerteten Zeitschriften
- Vorträge bei Industrieworkshops und Konferenzen...

sind zutreffend und entsprechen der weiteren TITK-Strategie. Einige Maßnahmen sind bereits erfolgt, um den Bekanntheitsgrad dieser TITK-Forschungsthematik zu erhöhen und die Ergebnisse des Projektes zu veröffentlichen, wie z.B. auf <http://www.titk.de/3/forschung/funktionspolymersysteme/-polytronic-2013/barriereschichtsysteme/barriereschichtsysteme.html> oder über eine Musterschau auf der diesjährigen Hannovermesse). Weiteres ist geplant.

Was sich allerdings hinsichtlich des Verwertungsplanes geändert hat ist der zeitliche Rahmen einer in Frage kommenden Produktion und von eventuell erzielbaren Lizeinnahmen.

Des Systems „SiO_x-Organik-aus-Lösung“ bedarf einer unbedingten vorherigen Optimierung. Tiefgreifenderes, materialeitiges Verständnis vor allem die Konversion des PHPS' und die diesbezüglich nicht ausreichende Wasserdampfsperre betreffend muss erst in speziell dafür ausgelegten grundlegenden Experimenten und Studien gewonnen werden. Die technologischen

⁷ C. Koidis, LOPE-C, München, Juni 2013

Grundzüge und Fragestellungen zur Beschichtung konnten erfolgreich mit dem abgeschlossenen Projekt gefunden werden. Das ist ein großer Vorteil; das Material lässt sich gut nass-chemisch applizieren, bildet gute hochtransparente homogene Schichten und das bei kontinuierlicher Verfahrensweise. Sollten nun in den folgenden Jahren die Schwachstellen letztlich ausgemerzt werden können (was zugegebenermaßen -weil neues Material- schwer absehbar aber unserer Meinung nach durchaus wahrscheinlich ist), woran das TITK forciert arbeiten wird, kann auf die Beschichtungsergebnisse des Projektes aufbauend die Verwertungs- und Vermarktungsstrategie weiterverfolgt werden. Dem gegenwärtigen Zustand nach sind die zahlenmäßigen Angaben nach Projektantrag zwar korrekt, allerdings verschieben sie sich auf vorerst unabsehbare Zeit.

5. Bewertung des aktualisierten Verwertungsplanes im Vergleich zum ursprünglichen Verwertungskonzept

Das ursprüngliche Verwertungskonzept ist nach wie vor aktuell. Hochbarrierefolien zum Schutz von Organischer Elektronik werden dringend benötigt, um die vielfältigsten Produkte dieser Sparte, wie elektrochrome Folien, flexible Sensoren und organische Solarpanels am Markt platzieren zu können. Da sich viele dieser Themen im TITK wiederfinden, sind wir bestrebt die Entwicklung von transparenten Permeationsbarrieren weiter zu forcieren.

Das abgeschlossene Projekt ist vor allem aus technologischen Gesichtspunkten heraus als äußerst positiv dahingehend zu werten, dass eine kontinuierliche Rolle-zu-Rolle-Prozessierung mit dem zu untersuchenden Material PHPS untersucht, entwickelt und letztlich etabliert werden konnte. Zudem wurden Basissubstrate variiert und erstmals Multilayersysteme aufgebaut, deren Stapel aus bis zu fünf Einzelschichten – davon drei SiO_x – aufgebaut werden. Barrier-improvement-factors von über 100 für Einzelschichten bis größer 200 (PET) und sogar 4400 (PP) konnten erreicht werden.

Allerdings wurden auch Schwachstellen identifiziert. Das ist zwar auf den ersten Blick wenig erfreulich, aber auf den zweiten ist das als ein ebenso positives Ergebnis zu werten, da nun anschließende Weiterentwicklungen zielgerichtet ablaufen können.

Beispielsweise ist die bereits mehrfach angesprochene Wasserbarriere, die sich nicht im gleichen Maß wie Sauerstoff absenken lässt, ein offener Punkt. Es muss herausgefunden werden, wie der Wassertransport geschieht (Defekte?/intrinsisch materialbedingt?/konvertierungsabhängig?). Der enge Zeitrahmen des Projektes erlaubte allerdings keine dafür notwendigen, tiefgehenden Untersuchungen beispielsweise zu Konvertierungsmechanismen und zu umfassenden Schichtdicken-Eigenschaftsrelationen. Dieses grundlegendere Verständnis soll nun im Rahmen neu eingereichter Forschungsprojekte mit spezieller Ausrichtung zum Know-how-Gewinn und Fokus darauf begleitend zur weiteren technologischen Umsetzung der Beschichtungen gewonnen werden.

Die geplante Verwertung der Forschungsergebnisse besteht zusammenfassend also nach wie vor, es ist allerdings nicht absehbar wie sich die Verbesserung der Wasserpermeationssperre entwickeln wird. In jedem Fall verschieben sich die zeitlichen Dinge in Richtung einer Produktion.

6. Angaben zu erworbenen bzw. angemeldeten Schutzrechten für Vorhabensergebnisse

Bislang wurden keine Schutzrechte angemeldet.

7. Zusammenstellung aller erfolgten bzw. geplanten Veröffentlichungen

- L. Blankenburg „Glas aus Lösung“ - auf dem Weg zu transparenten flexiblen Hochbarrierefolien, TITK-Kolloquium, Rudolstadt, März 2013 (Vortrag)
- M. Schrödner, L. Blankenburg, H. Schache „Flexible transparent barrier foils made by reel-to-reel coating technology“, *Proceedings of International Symposium Technologies for Polymer Electronics (TPE 2014)*, Ilmenau, Mai 2014 (Vortrag)
- Thüringisches Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung e.V. - Jahresbericht 2013
- Stand und Musterausstellung, Hannover-Messe 2014, http://www.hannovermesse.de/aussteller/th-ringsches-institut-titk/G184177?source=dl_prev, Hannover, 07.-11.04.2014
- L. Blankenburg, „ SiO_x out of solution: from mono- to multilayer gasbarrier foils“, i.Pl.

DANKSAGUNG

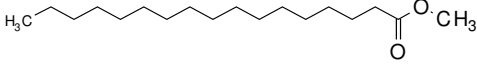
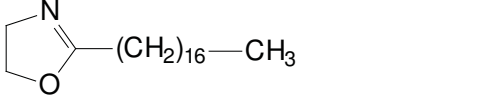
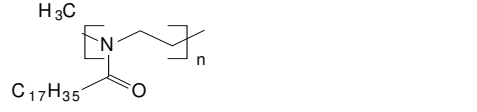
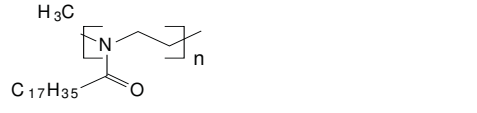
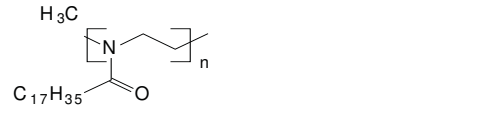
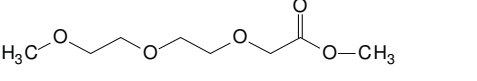
Für die finanzielle Unterstützung, welche die hier beschriebenen Arbeiten ermöglicht hat, möchten wir uns beim BMWi bedanken.

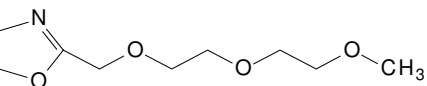
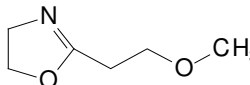
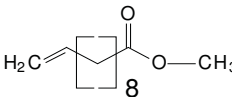
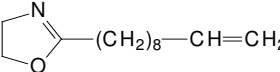
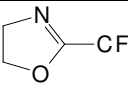
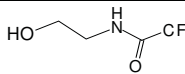
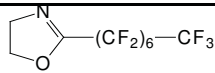
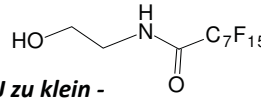
Darüber hinaus gilt unser Dank den im Unterauftrag für uns tätigen Partner *Mecadi* für die vielen Barrieremessungen und die unkomplizierte Zusammenarbeit.

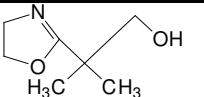
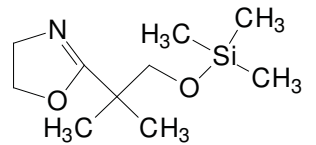
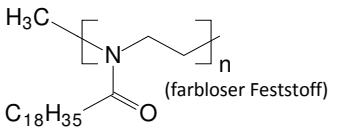
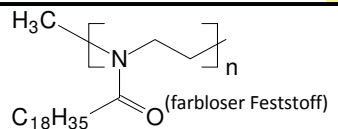
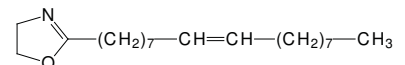
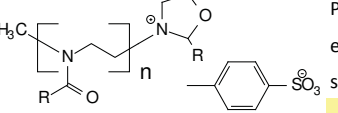
Weiterhin danken wir Herrn Bob Horsthuis (*paramelt*) für die kostenlose Bereitstellung von Beschichtungsmaterialien.

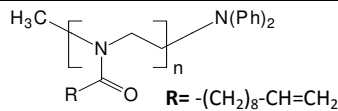
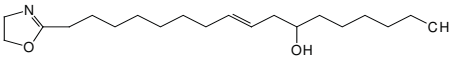
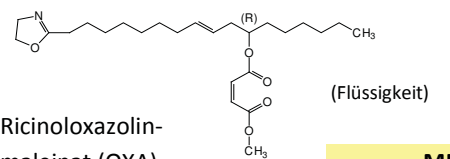
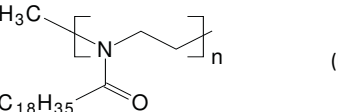
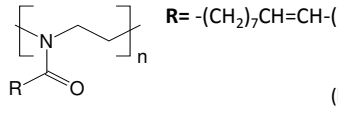
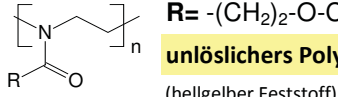
- Anhang -

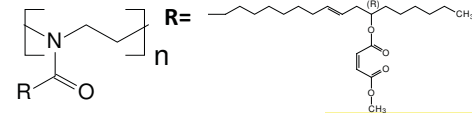
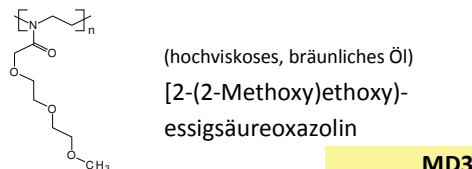
- Anhang - A1) Übersicht aller dargestellten Verbindungen mit Kenndaten

Produkt/ Derivat/ Bezeichnung	Stoffdaten	Ausbeute [%]	Ausgangsstoff/ Initiator Abbruchreagenz	Analyseergebnisse NMR	Elementaranalyse
 Stearinsäuremethylester (Feststoff) MD10.1	$C_{19}H_{38}O_2$ M: 298,51 g/mol Kp: 215 °C F: 37-39 °C	92,1 (= 64,50 g)	Edukt: Stearinsäure MeOH	kein NMR	berechnet: gefunden: keine EA
 Stearinsäureoxazolin (farbloser Feststoff) MD10.2	$C_{20}H_{39}NO$ M: 309,54 g/mol Fp: 51°C - 53°C Kp (0,001mbar) = 150-170 °C	74,0 (=49,49 g)	Edukt: MD10.1	i.O.	berechnet: gefunden: C: 77,61% C: 78,40% H: 12,70% H: 13,02% N: 4,53% N: 4,49%
 Polystearinsäureoxazolin (farbloser Feststoff) MDV1	$[C_{20}H_{39}NO]_n$ M: [309,53 g/mol] _n	12,9 (=0,65 g)	Edukt: MD10.2 Lösemittel: o-Xylol (tr.) Initiator: Methylidod Abbruchr.: ---	i.O. Oligomer	berechnet: gefunden: C: 77,61% C: 66,17% H: 12,70% H: 12,82% N: 4,53% N: 3,49%
 Polystearinsäureoxazolin (farbloser Feststoff) MD11	$[C_{20}H_{39}NO]_n$ M: [309,53 g/mol] _n	23,6 (=1,18 g)	Edukt: MD10.2 Lösemittel: o-Xylol (tr.) Initiator: p-ToSMe Abbruchr.: Diphenyl-amin	i.O.	berechnet: gefunden: C: 77,61% C: 76,23% H: 12,70% H: 12,86% N: 4,53% N: 4,27%
 MD12	$[C_{20}H_{39}NO]_n$ M: [309,53 g/mol] _n	75,8 (=3,78 g)	Edukt: MD10.2 Lösemittel: in Schmelze Initiator: p-ToSMe Abbruchr.: Diphenyl-amin	i.O. Pn ca. 50	berechnet: gefunden: C: 77,61% C: 76,62% H: 12,70% H: 12,92% N: 4,53% N: 4,18%
 [2-(2-Methoxy)ethoxy]essigsäuremethylester (Flüssigkeit) MD13.1	$C_8H_{16}O_5$ M: 192,21 g/mol Kp (8mbar) = 160 °C	87,8 (=55,01 g)	Edukt: [2-(2-Methoxy)ethoxy]-essigsäure (ABCR) MeOH	i.O.	keine EA

Produkt/ Derivat/ Bezeichnung	Stoffdaten	Ausbeute [%]	Ausgangsstoff/ Initiator Abbruchreagenz		Analyseergebnisse NMR	Elementaranalyse		
<div></div> <div>[2-(2-Methoxy)ethoxy)essigsäure-oxazolin (Flüssigkeit)</div> <div>MD14.2</div>	<div>C₉H₁₇O₄N</div> <div>M: 203,24 g/mol</div>	29,7 (= 20,21 g)	Edukt:	MD13.1	i.O.	berechnet:	gefunden:	
						C: 53,19%	C: 52,51%	
						H: 8,43%	H: 8,74%	
						N: 6,89%	N: 7,18%	
<div></div> <div>3-Methoxypropionsäureoxazolin (Flüssigkeit)</div> <div>MD15</div>	<div>C₆H₁₁O₂N</div> <div>M: 129,16 g/mol</div>	48,9 (=160,50 g)	Edukt gekauft 3-Methoxypropionsäure-methylester (ABCR)		i.O.	berechnet:	gefunden:	
						keine EA		
<div></div> <div>Undecensäuremethylester (Flüssigkeit)</div> <div>MD16</div>	<div>C₁₂H₂₂O₂</div> <div>M: 198,29 g/mol</div> <div>Kp(4mbar): 110 °C</div>	82,1 (= 44,16 g)	Edukt:	Undecen-säure MeOH	i.O.	berechnet:	gefunden:	
						keine EA		
<div></div> <div>Undecensäureoxazolin (Flüssigkeit)</div> <div>MD16.2</div>	<div>C₁₃H₂₃NO</div> <div>M: 209,33 g/mol</div> <div>Kp(0,01mbar): 120-125 °C</div>	82,1 (= 38,28 g)	Edukt:	MD16	i.O.	berechnet:	gefunden:	
						C: 74,59%	C: 74,15%	
						H: 11,07%	H: 10,98%	
						N: 6,69%	N: 7,24%	
<div></div> <div>kein Produkt! s. NMR- ergebnis</div> <div>Methyltrifluoroxazolin (Feststoff)</div> <div>MD17</div>	<div>C₄H₄F₃NO</div> <div>M: 139,08 g/mol</div> <div>Kp(5mbar)= 118-120 °C</div>	2,7 (= 2,34 g)	Edukt:	Methyltrifluoracetat (Merck)	<div>mutmaßlich:</div> <div></div> <div>keine EA!</div> <div>selbst nach dreifachem Destillieren im Vakuum auch im 3. NMR Kopplungskonstanten (J) zu klein - NMR sauber aber nicht Produkt - keine Cyclisierung!</div>			
<div></div> <div>kein Produkt! s. NMR- ergebnis</div> <div>Methylperfluoroxazolin (Feststoff)</div> <div>MD18</div>	<div>C₁₀H₄F₁₅NO</div> <div>M: 439,12 g/mol</div> <div>Kp(5mbar) = 130-135 °C</div>	32,3 (= 26,53 g)	Edukt:	Methylper-fluor-octanoate (ABCR)	<div>Ergebnis NMR - mutmaßlich:</div> <div></div> <div>J zu klein - keine Cyclisierung!</div>	ber. cycl	ber. n. cycl.	gefunden:
						C: 27,35%	C: 26,27%	C: 26,22%
						H: 0,92%	H: 1,32%	H: 1,32%
						N: 3,20%	N: 3,06%	N: 3,06%

Produkt/ Derivat/ Bezeichnung	Stoffdaten	Ausbeute [%]	Ausgangsstoff/ Initiator Abbruchreagenz	Analyseergebnisse NMR	Elementaranalyse
 (muss vor Polymerisation silyliert werden) 2,2-Dimethyl-3-hydroxypropionsäure-oxazolin (Öl)	$C_7H_{13}O_2N$ M: 143,19 g/mol Kp (5mbar) = 110 °C	41,7 (= 8,97 g)	Edukt: 2,2-Dimethyl-3-hydroxypropionsäuremethylester (ABCR)	i.O.	berechnet: C: 58,72% H: 9,15% N: 9,78% gefunden: C: 57,63% H: 9,35% N: 10,49%
	$C_{10}H_{21}SiNO_3$ M: 231,37 g/mol	kein Produkt isolierbar	Edukt: MD19 Lösemittel: CH_2Cl_2 Base: Pyridin Silylierungsmittel: Trimethylchlorsilan	keine Trennung möglich, Produkt zersetzt sich beim Säulen, kein Produkt isoliert	berechnet: gefunden:
 (farbloser Feststoff) Polystearinsäureoxazolin	$[C_{20}H_{39}NO]_n$ M: [309,53 g/mol] _n	81,4 (= 4,07 g)	Edukt: MD10.2 Lösemittel: in Schmelze, Rkt.-Ende Zugabe Toluol (tr.) Initiator: p-ToSMe Abbrucher.: Pyridin	i.O.	berechnet: C: 77,23% H: 12,39% N: 4,35% S: <0,02% gefunden: C: 77,60% H: 12,70% N: 4,52%
 (farbloser Feststoff) Polystearinsäureoxazolin	$[C_{20}H_{39}NO]_n$ M: [309,53 g/mol] _n	4,90% (= 0,24 g)	Edukt: MD10.2 Lösemittel: Acetonitril Initiator: p-ToSMe Abbrucher.: Pyridin	Starter-Endgruppen! geringe Ausbeute	berechnet: C: 77,61% H: 12,70% N: 4,53% S: 2,41% gefunden: C: 68,52% H: 10,44% N: 3,18%
 Ölsäureoxazolin (Flüssigkeit)	$C_{20}H_{37}NO$ M: 307,52 g/mol Kp (0,7bar): 220 °C	84,0 (= 108 g)	Edukt: Ölsäuremethylester	i.O.	berechnet: gefunden: keine EA
R= $-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_3$  Poly(((2-methoxyethoxy)essigsäure)oxazolin hochviskoses Öl	$[C_9H_{17}O_4N]_n$ M: [203,24 g/mol] _n	84,8 (= 4,2 g)	Edukt: MD14.2 Lösemittel: in Schmelze Initiator: p-ToSMe Abbrucher.: Pyridin	i.O. -> TOS-Endgruppen -> Pn = 4	berechnet: C: 53,19% H: 8,43% N: 6,89% S: 1,00% gefunden: C: 49,79% H: 8,14% N: 6,24%

Produkt/ Derivat/ Bezeichnung	Stoffdaten	Ausbeute [%]	Ausgangsstoff/ Initiator Abbruchreagenz	Analyseergebnisse NMR	Elementaranalyse
 (Feststoff) Poly(undecensäure)oxazolin MD24	$[C_{13}H_{23}NO]_n$ M: [209,33g/mol] _n	38,3 (= 1,92 g)	Edukt: MD16.2 Lösemittel: in Schmelze Initiator: p-ToSMe Abbruchr.: Diphenyl-amin	i.O. -> DPA-Endgruppe -> Pn = 33 ¹ H und DEPT135 bestätigen Erhalt der DB	berechnet: gefunden: C: 74,59% C: 73,65% H: 11,07% H: 10,93% N: 6,69% N: 6,50%
 2-Ricinenalkyl-2-oxazolin (Flüssigkeit) MD25	$C_{20}H_{39}O_2N$ M: 325,54 g/mol	---	kommerzielles Produkt: LOXAMID VEP8513 (Henkel)	i.O.	berechnet: gefunden: keine EA
 Ricinoloxazolin-maleinat (OXA) (Flüssigkeit) MD26	$C_{25}H_{41}NO_5$ M: 435,605 g/mol	---	kommerzielles Produkt: LOXAMID VEP8515 (Henkel)	i.O.	berechnet: gefunden: keine EA
 (Feststoff) Aufskalierung MD12! Polystearinsäureoxazolin MD27	$[C_{20}H_{39}NO]_n$ M: [309,54g/mol] _n	95,2 (= 19,04 g)	Edukt: MD10.2 Lösemittel: in Schmelze Initiator: p-ToSMe Abbruchr.: Diphenyl-amin	i.O.	berechnet: gefunden: C: 77,61% C: 77,43% H: 12,70% H: 12,72% N: 4,53% N: 4,45%
 (beige-farbener Feststoff) Polyölsäureoxazolin MD28	$[C_{20}H_{37}NO]_n$ M: [307,52g/mol] _n	74,3 (= 14,85 g)	Edukt: MD22 Lösemittel: in Schmelze Initiator: p-ToSMe Abbruchr.: Diphenyl-amin	i.O.	berechnet: gefunden: C: 78,11% C: 78,15% H: 12,13% H: 11,82% N: 4,55% N: 4,87%
 (hellgelber Feststoff) Poly(3-methoxypropionsäure)oxazolin MD29-Test	$[C_6H_{11}NO_2]_n$ M: [154,85g/mol] _n	48,4 (= 9,6 g)	Edukt: MD15 Lösemittel: in Schmelze Initiator: p-ToSMe Abbruchr.: Zugabe nicht mögl., weil fest	keine Analyse	berechnet: gefunden: keine EA

Produkt/ Derivat/ Bezeichnung	Stoffdaten	Ausbeute [%]	Ausgangsstoff/ Initiator Abbruchreagenz	Analyseergebnisse	
				NMR	Elementaranalyse
 <p>(bernsteinfarben, fest bei RT) Poly(ricinoloxazolinmaleinat)</p> <p>unlöslich</p> <p>MD36</p>	<p>$[C_{25}H_{41}NO_5]_n$ M: [435,61g/mol]_n</p> <p>verkürzte Rkt-Zeit im Vgl. zu MD32</p>	<p>88,0 (= 4,4 g)</p>	<p>Edukt: MD26 Lösemittel: in Schmelze Initiator: p-ToSMe Abbruchr.: k. Zugabe da bereits fest</p>	<p><i>keine Analyse</i></p>	<p>berechnet: gefunden:</p> <p>C: 68,93% H: 9,49% keine EA N: 3,22%</p>
 <p>(hochviskoses, bräunliches Öl) [2-(2-Methoxy)ethoxy]- essigsäureoxazolin</p> <p>MD37</p>	<p>$[C_9H_{17}O_4N]_n$ M: [203,24g/mol]_n</p> <p>verlängerte Rkt.-Zeit i. Vgl. zu MD23</p>	<p>98,5 (= 5,6 g)</p>	<p>Edukt: MD14.2 Lösemittel: in Schmelze Initiator: p-ToSMe Abbruchr.: Diphenyl-amin</p>	<p><i>keine Analyse</i></p>	<p>berechnet: gefunden:</p> <p>C: 53,19% H: 8,43% keine EA N: 6,89%</p>

A2) NMR-Spektren

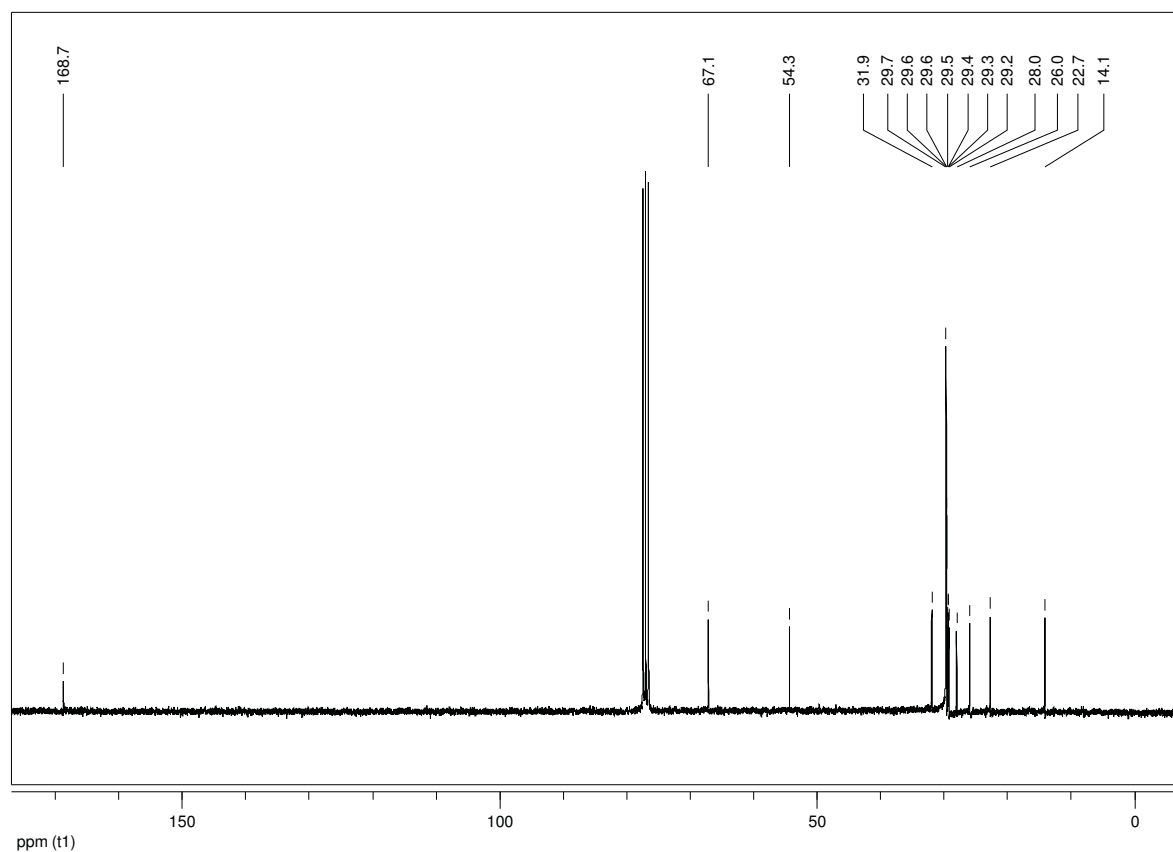
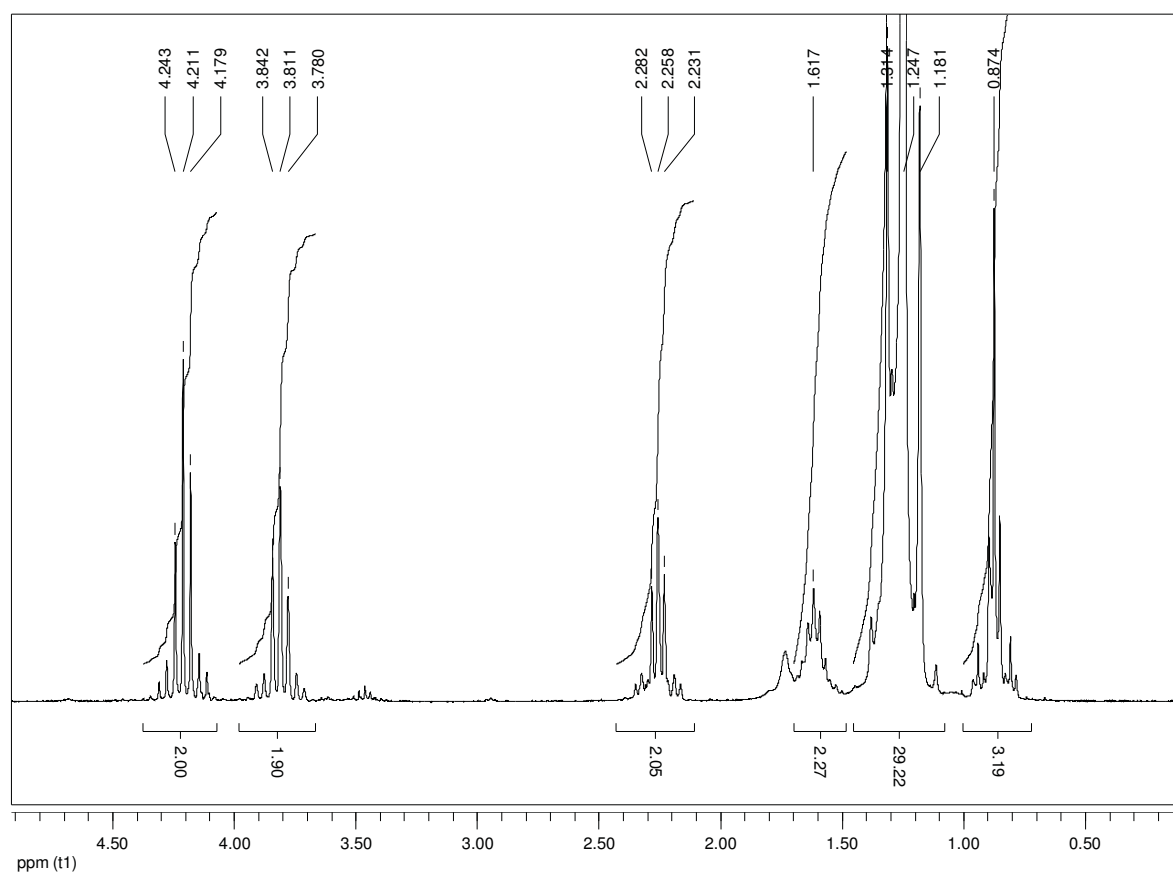


Abb. A2.1: ¹H-NMR-Spektrum (*oben*) und ¹³C-NMR-Spektrum (*unten*) von MD10.2 (Formel s. **Anhang - A1**) in CDCl₃

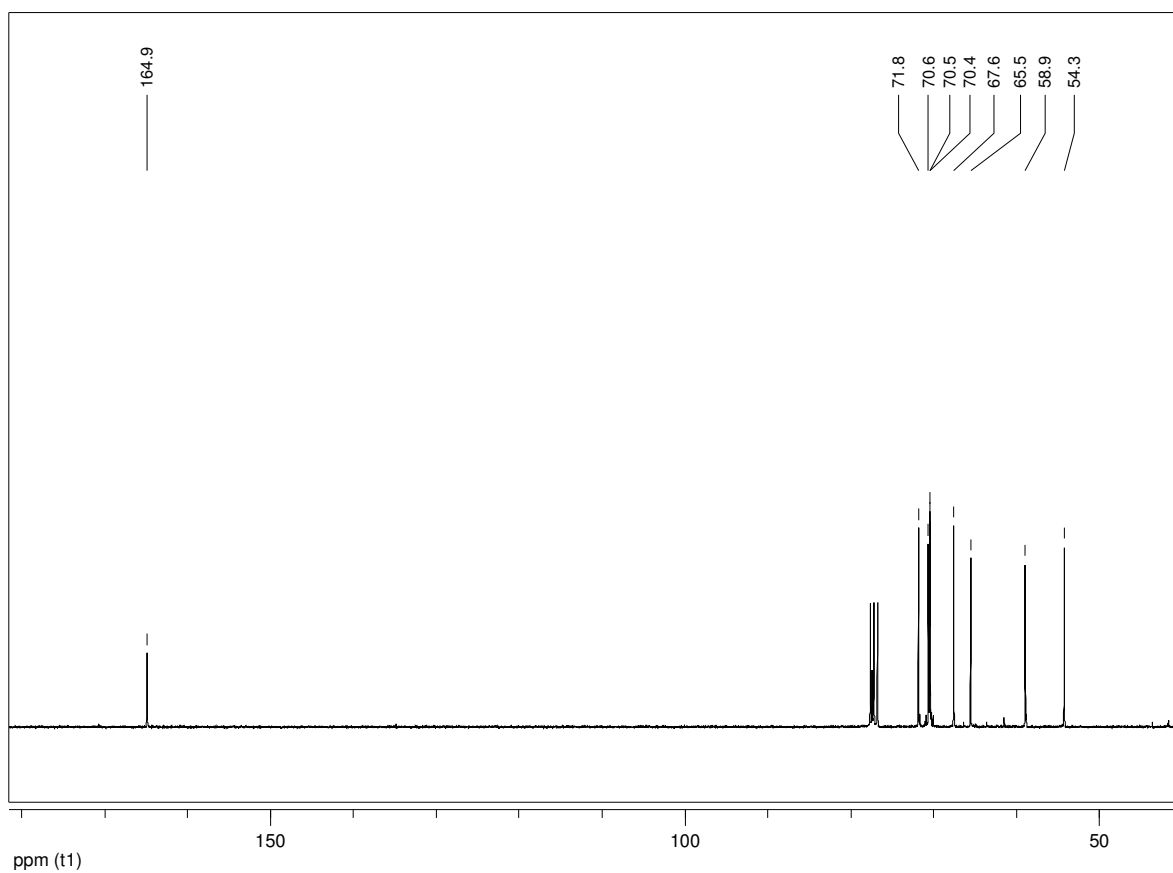
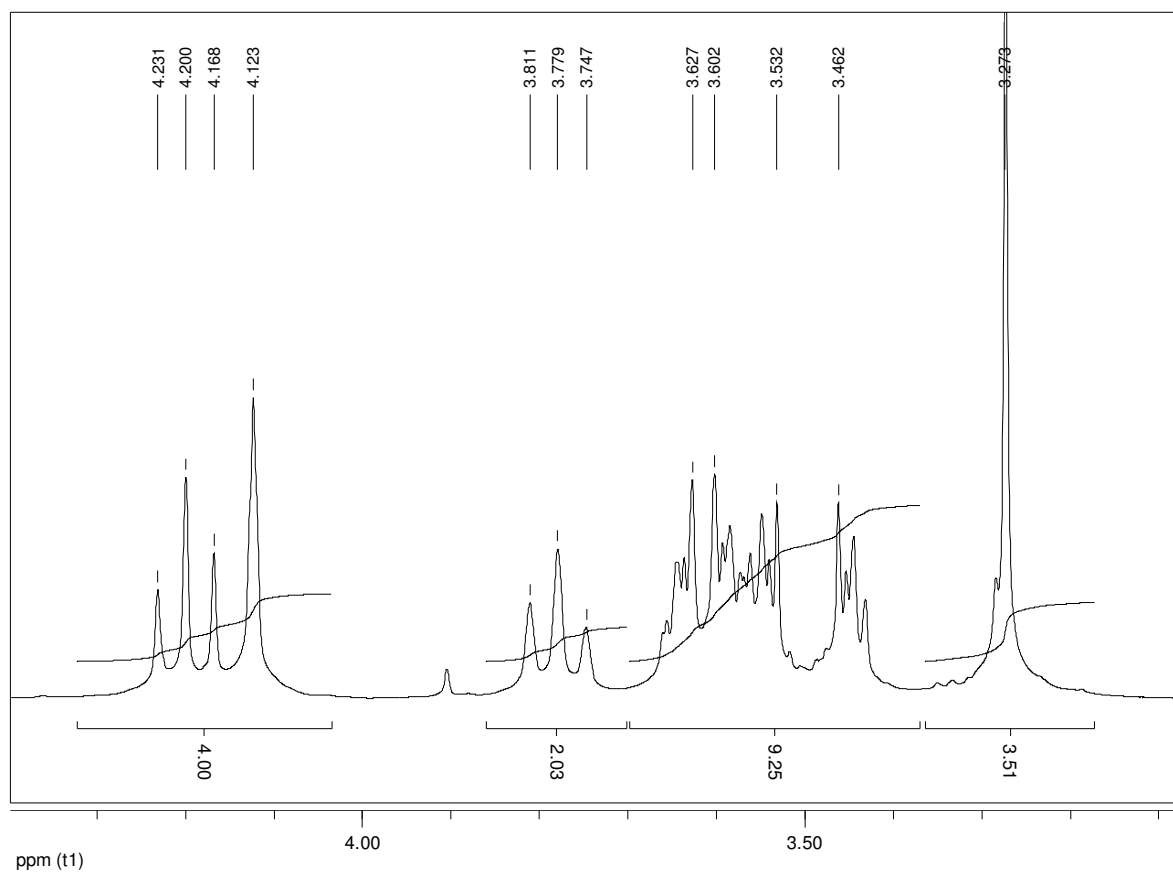


Abb. A2.2: ^1H -NMR-Spektrum (*oben*) und ^{13}C -NMR-Spektrum (*unten*) von MD14.2 (Formel s. **Anhang - A1**) in CDCl_3

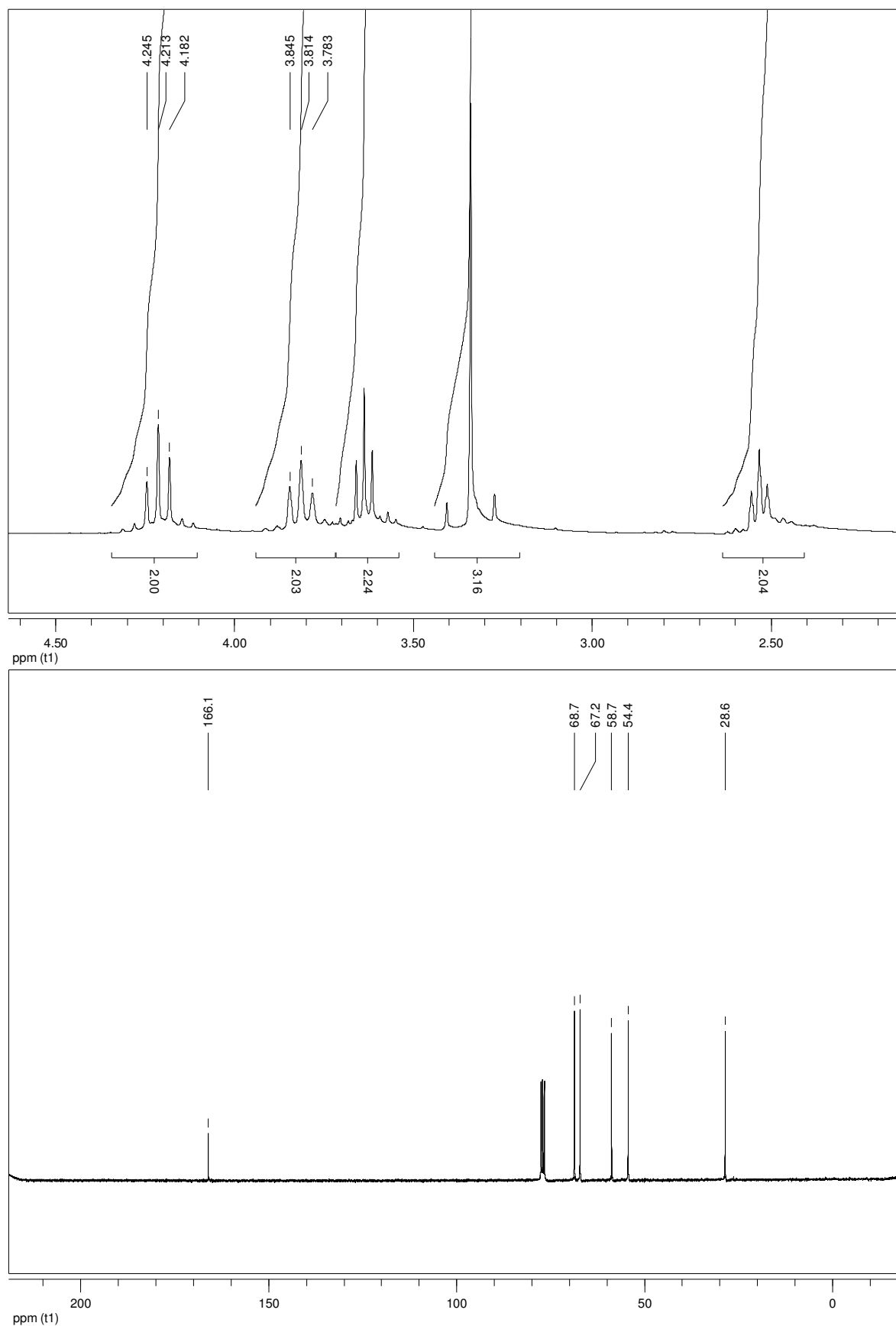


Abb. A2.3: ¹H-NMR-Spektrum (*oben*) und ¹³C-NMR-Spektrum (*unten*) von MD15 (Formel s. **Anhang - A1**)) in CDCl₃

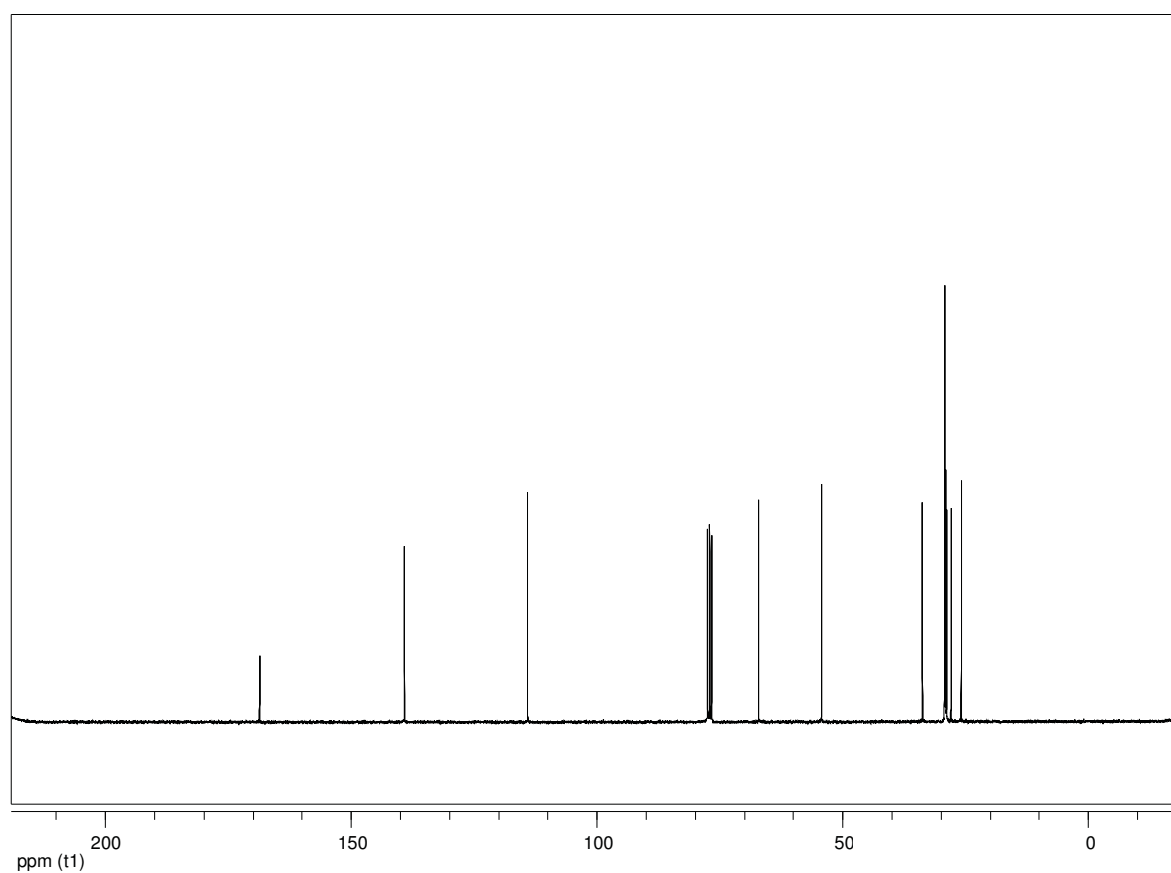
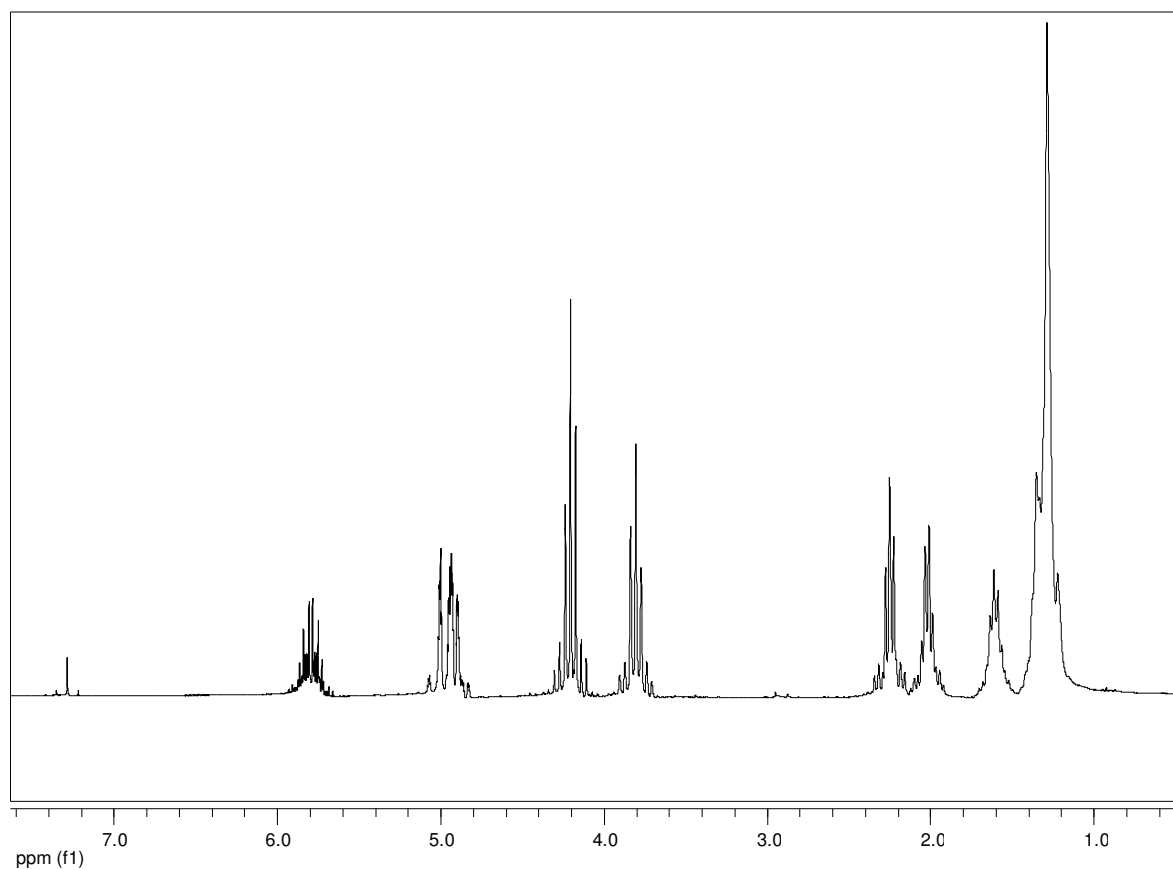


Abb. A2.4: ^1H -NMR-Spektrum (*oben*) und ^{13}C -NMR-Spektrum (*unten*) von MD16.2 (Formel s. **Anhang - A1**) in CDCl_3

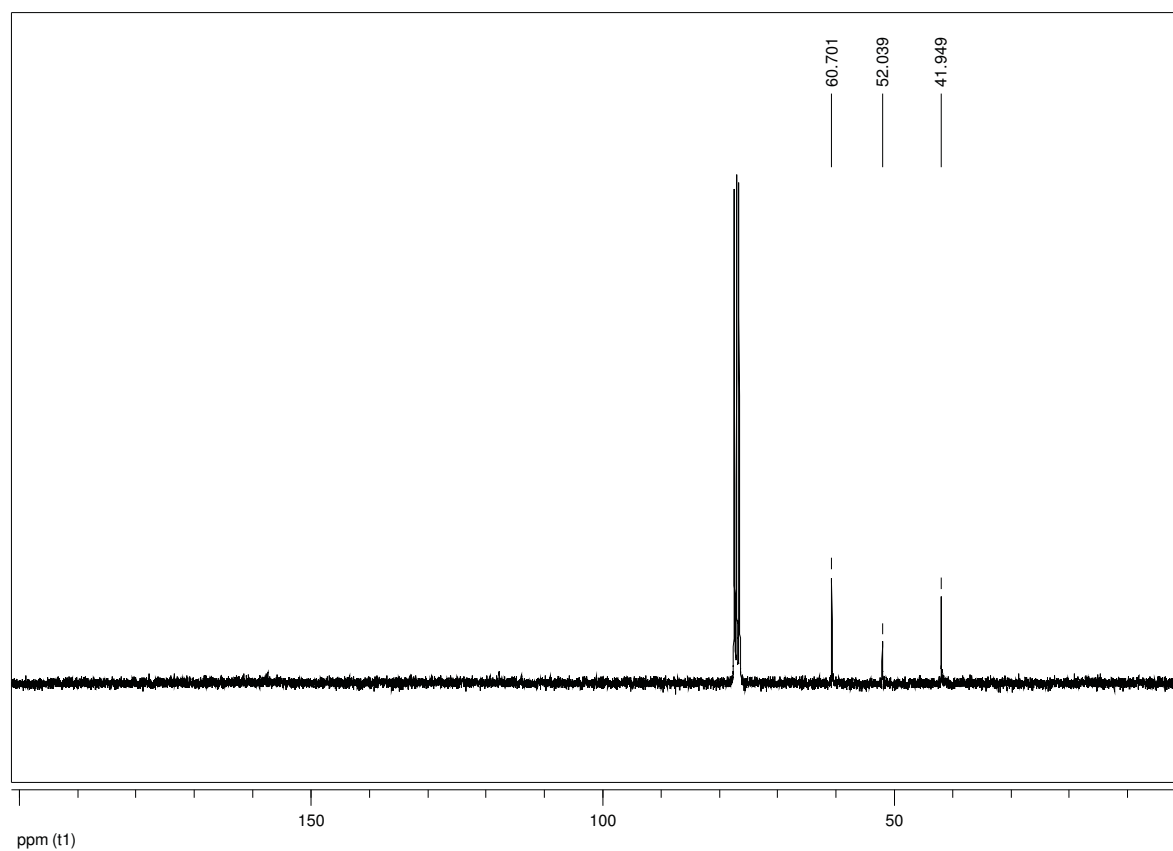
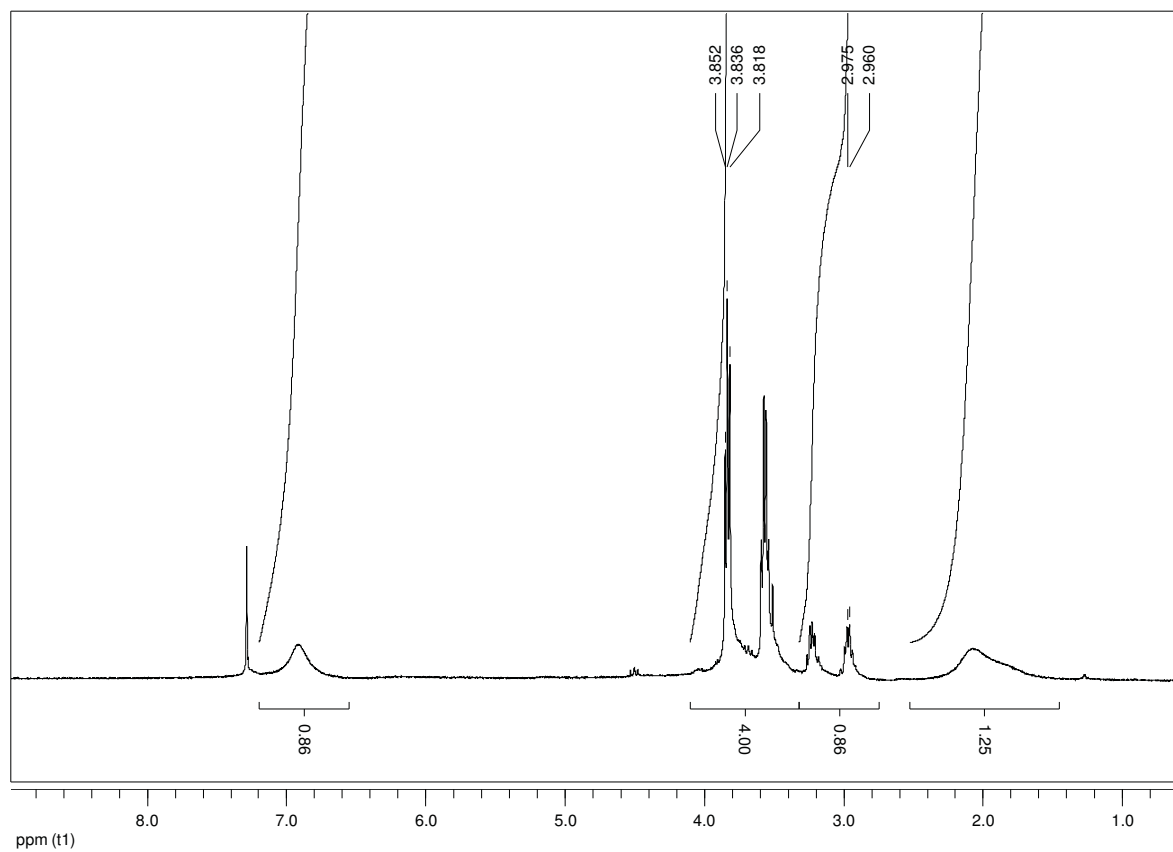


Abb. A2.5: ¹H-NMR-Spektrum (*oben*) und ¹³C-NMR-Spektrum (*unten*) von MD17 (Formel s. **Anhang - A1**) in CDCl₃ (Negativversuch – offenkettige Form)

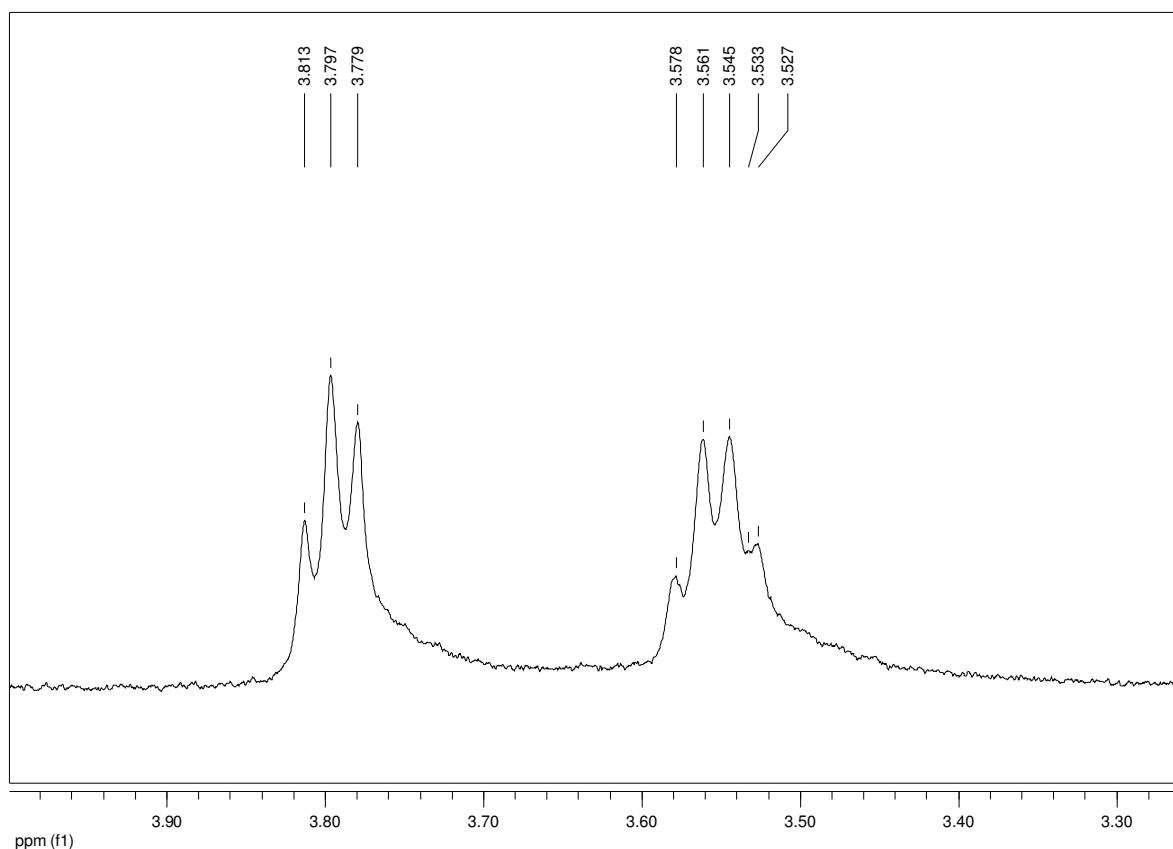


Abb. A2.6: ^1H -NMR-Spektrum (*Ausschnitt*) von MD18 (Formel s. **Anhang - A1**) in CDCl_3 ((Negativversuch – offenkettige Form)

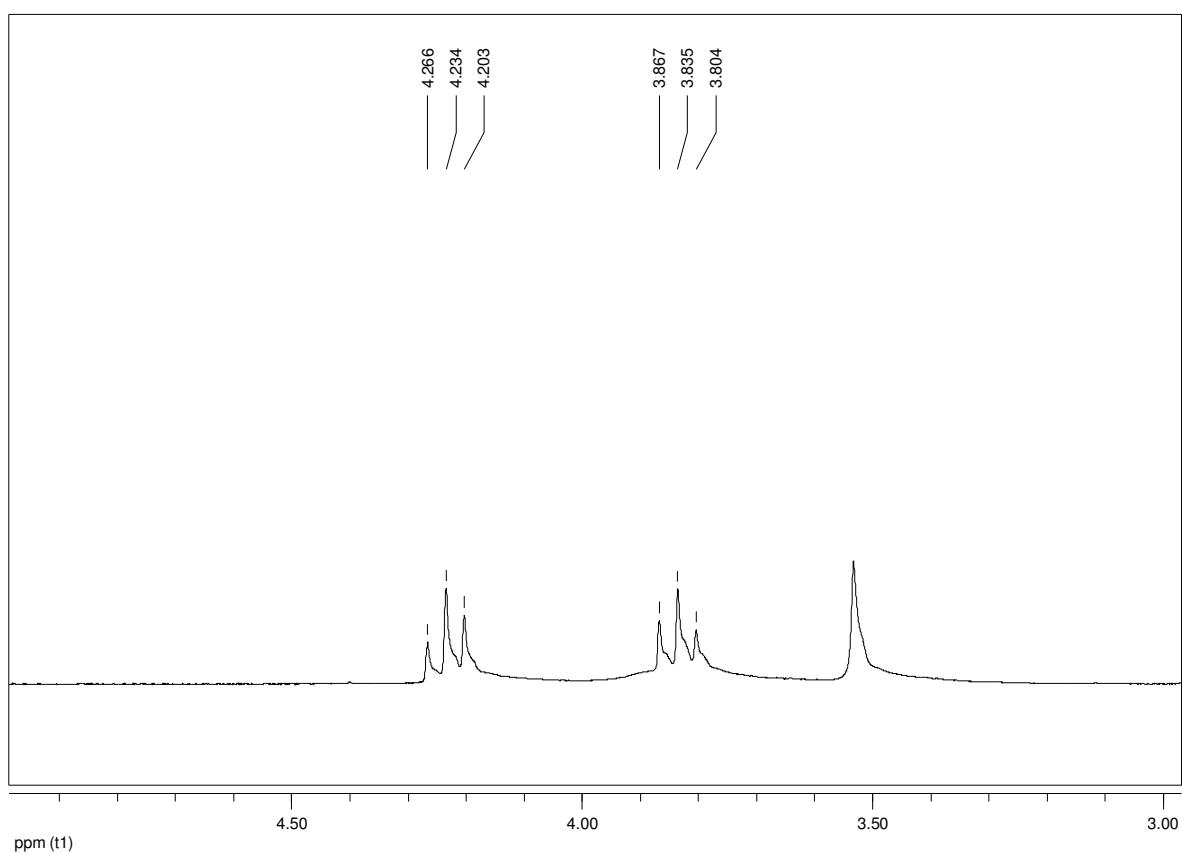


Abb. A2.7: ^1H -NMR-Spektrum (*Ausschnitt*) von MD19 (Formel s. **Anhang - A1**) in CDCl_3 (cyclisiert)

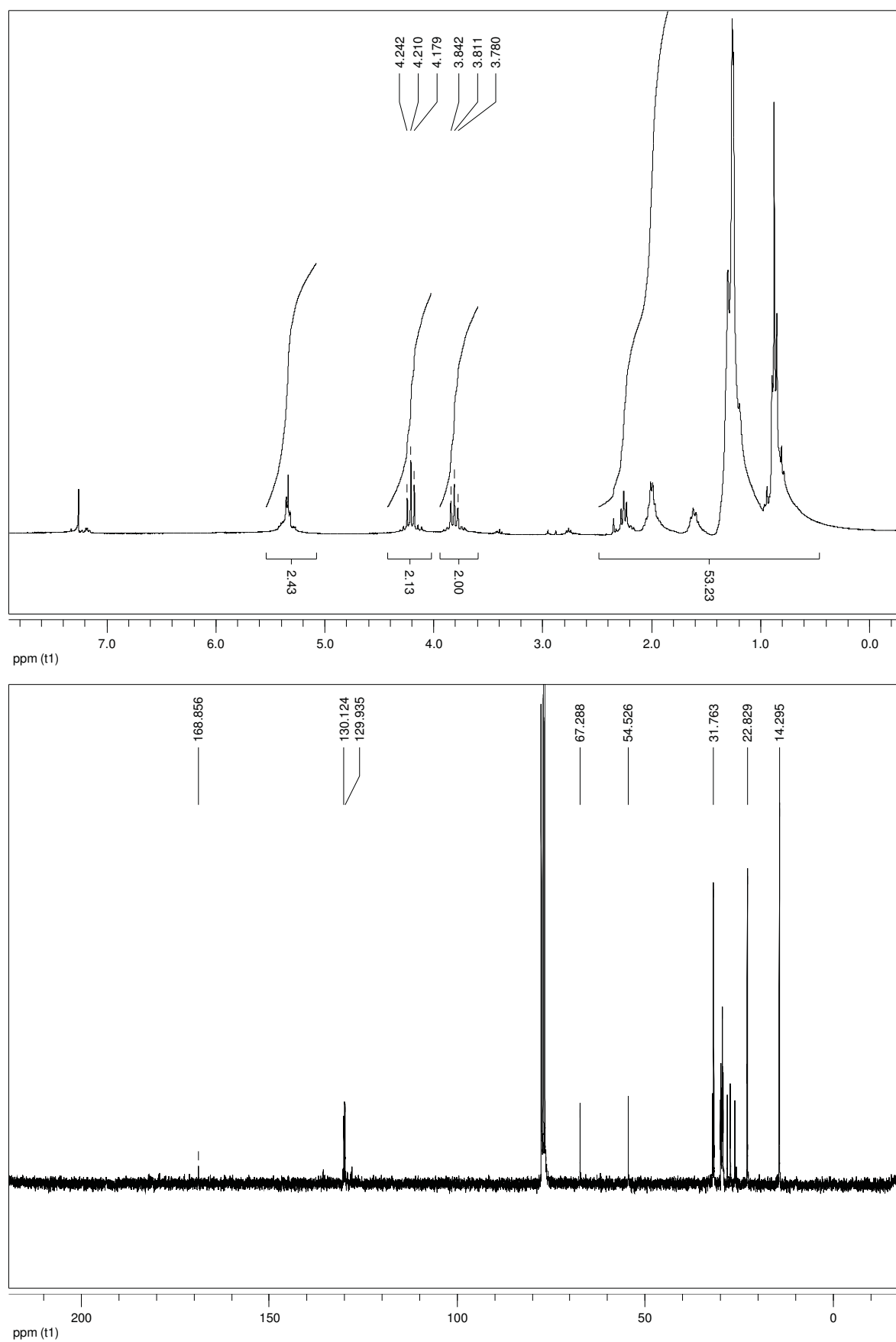


Abb. A2.8: ¹H-NMR-Spektrum (*oben*) und ¹³C-NMR-Spektrum (*unten*) von MD22 (Formel s. **Anhang - A1**) in CDCl₃

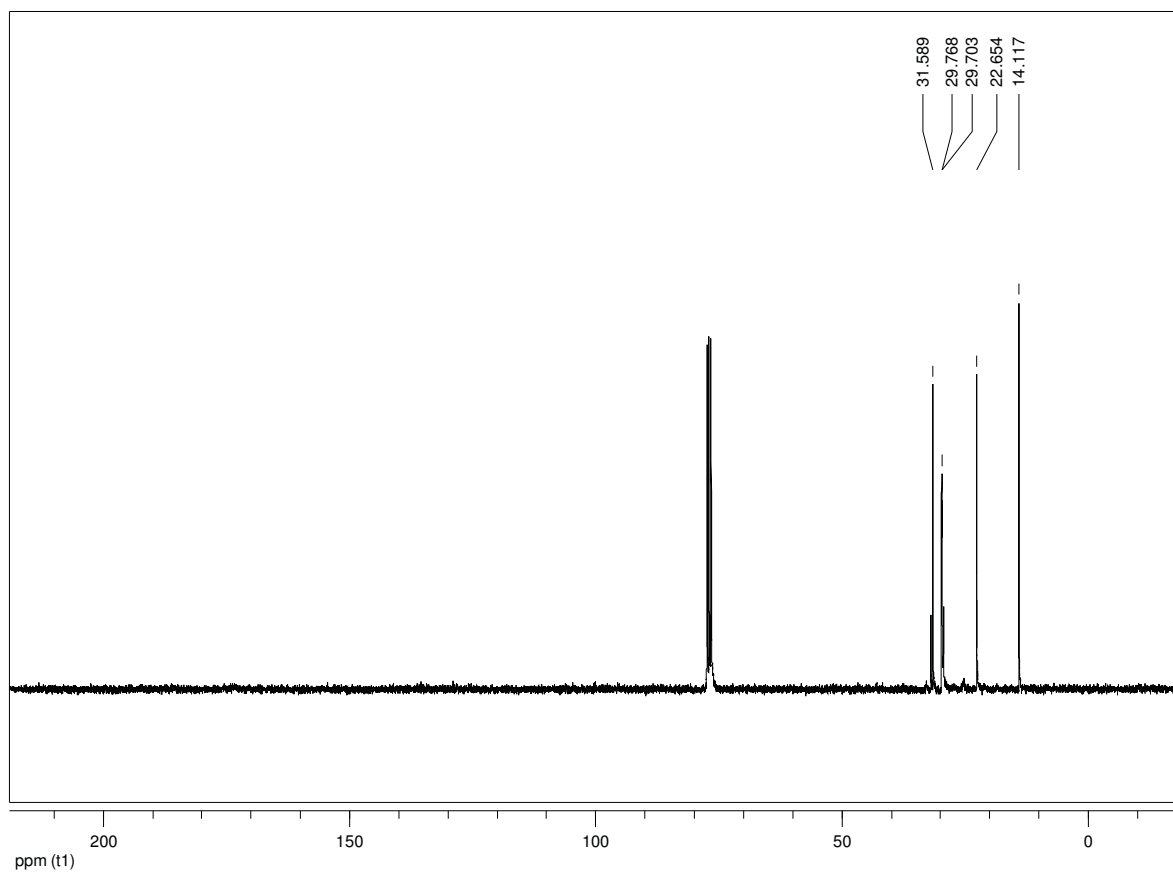
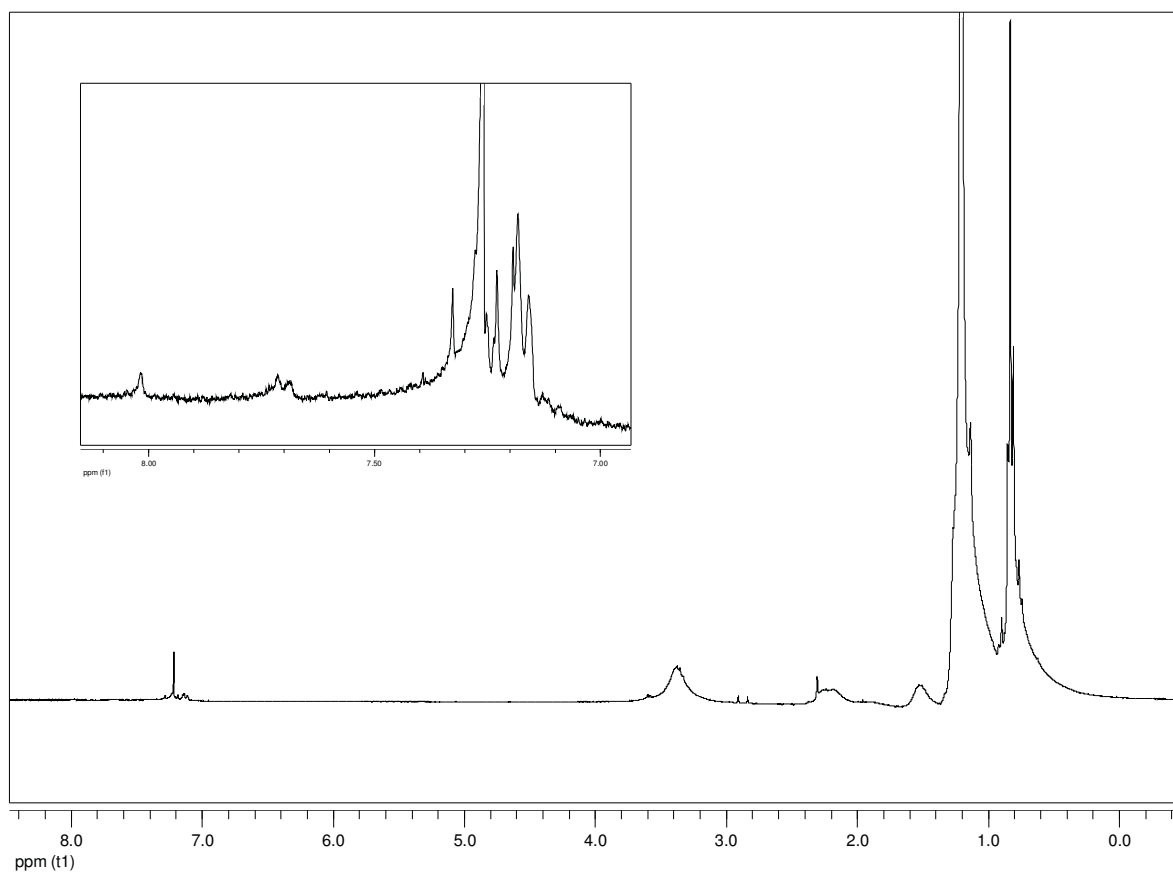


Abb. A2.9: ¹H-NMR-Spektrum (*oben*) und ¹³C-NMR-Spektrum (*unten*) von MD20 (Formel s. **Anhang - A1**) in CDCl₃ (Pyridin Endcapping)

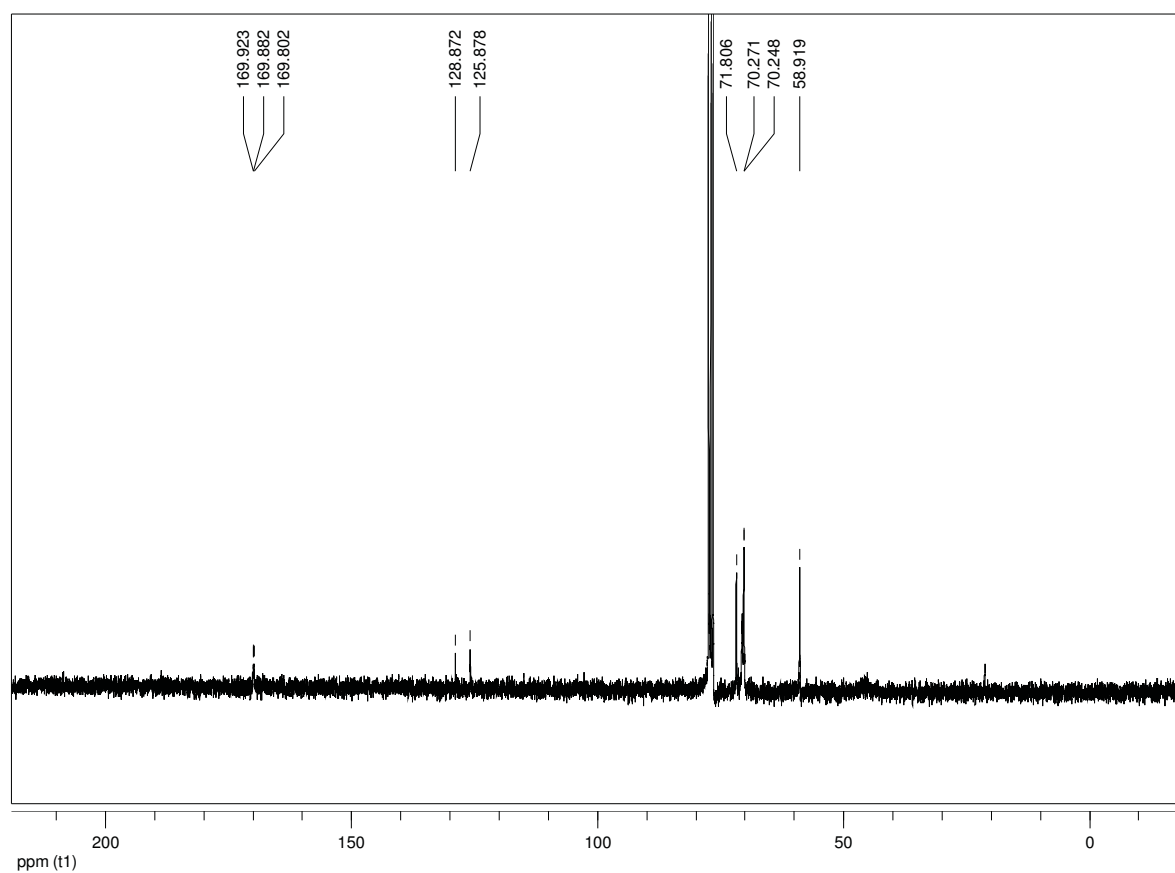
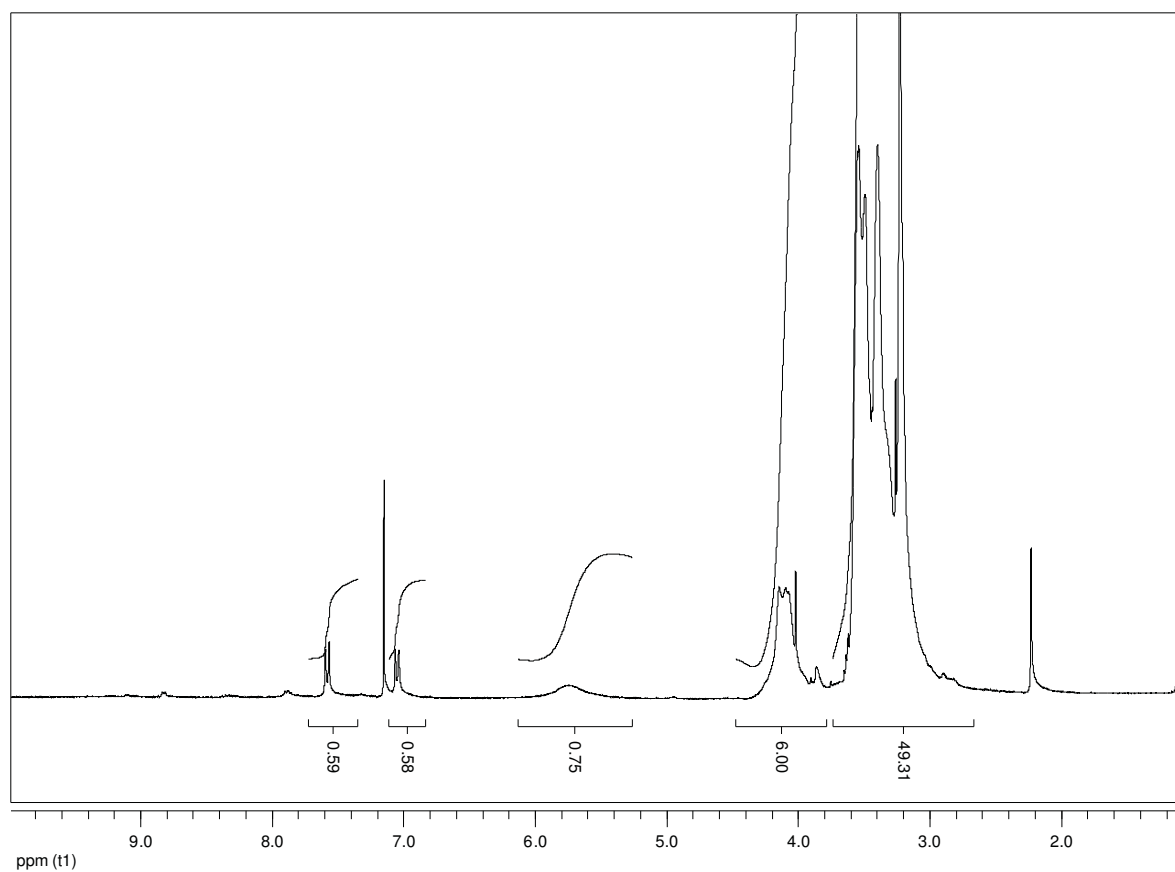


Abb. A2.10: ¹H-NMR-Spektrum (*oben*) und ¹³C-NMR-Spektrum (*unten*) von MD23 in CDCl₃ (Formel s. **Anhang - A1**) in CDCl₃ (Endgruppe p-TOSMe → Oligomer P_n ca. 4)

A3) GPC-Spektrenaufnahme

Die Vorfiltration erfolgte mit einem PTFE 0,45 µm Filter.

Lösungsmittel	THF
Säulen	PFG von PSS 2x100A + 1x 1000A +Vorsäule
Fluss (ml/min)	1
Injektionsvolumen - (µl)	200
Temperatur (°C)	30

Die Analyse erfolgte mithilfe eines Gelpermeationssystems von Viskotek, USA welches einen online Zweikanalentgaser, eine pulsationsarme Präzisionspumpe, einen Probenautosampler, einen in-line Filter mit einer Nylon-Membran und drei hintereinander geschalteten Säulen (PFG 100, PFG 100 PFG 1000) mit Vorsäule von PSS Polymer Standards Service GmbH, Mainz enthielt. Als Detektor wurde ein Refraktometer bei = 660 nm (RID 3580) verwendet. Der Detektor sowie die Säulen wurden auf 30°C temperiert.

Zur Kalibrierung der Säulen wurde ein Polystyrolstandardgemisch (Mp 162 - 6.000.000 Da) und eine Funktion 3.Ordnung verwendet.

Die Trennung erfolgt nach der Größe der Moleküle in dem entsprechenden Laufmittel. Alle bestimmten Molekulargewichte beziehen sich daher auf Polystyrol.

A4) Beschichtungsprotokoll zu: R2R an LBA200 - PHPS auf PET

Rollenmaterial:	140 cm breit PET Folie(Pütz)
Beschichtet auf:	Innenseite
Beschichtungsmittel:	NN-120-05A, (nicht filtriert, nicht lichtgeschützt im Dosiersystem, 5 m% PHPS in Di- <i>n</i> -butylether $\rho = 0,79 \text{ g/cm}^3$) (Clariant); <u>nicht mit Wasser !!</u> Reinigen mit Aceton; Isopropanol
Dosierung:	s. u (über 1 Spritze á 60 ml Turemo, Pumpe 29,1 „dia“), Teflonschlauch, SL-Verteiler
Gießertyp:	groß (Teflon Dichtung), Schlauchklemme-Gießer + LL-Spritze
Spaltweite:	80 µm (13 cm Metalleinlage)
Antragswinkel:	90 °
Gießertemperatur:	keine
Beschichtungsbreite:	14 cm
Geschwindigkeit:	1 m/min
Temperatur Trockner:	keine (60 % Luftfeuchte)
IR:	nein
Corona:	200 W
Bahnkantenregelung 1/2:	ja
Fallstromkabine:	ja
Zusatz-IR:	nein
UV-Modul	nein
Spannung:	40N/30N
Sensoren unter Rolle:	ja

Var.	Dos.	D _{nass}	D _{trocken} *	Bemerkung	Bew.
SiO _x 3	1,2 ml/min ~ 14 cm breit	8,6 µm	429/260 (169-85) nm	guter Nassantrag, guter Verlauf/Benetzung homogene Schicht	++

*berechnete Schichtdicken: 1. Zahl: Annahme Dichte Beschichtungsmittel = Dichte Trockenschicht = 1 g/cm³, 2. Zahl: PHPS-Schichtdicke ungehärtet - Dichte Beschichtungsmittel = 0,79 g/cm³ und Dichte Trockenschicht = 1,3 g/cm³ (PHPS), in Klammern berechnet mit Dichte Beschichtungsmittel = 0,79 g/cm³ und Dichte Trockenschicht = 2-4 g/cm³ (SiO_x) nach Umwandlung/Härtung;

anschließende VUV-Härtung PHPS-Schicht:

Absaugung N₂: über LBA-200 – 1500 m³/h UL bei 500 m³/h FL (Trockner C) (Hebel auf!)

Geschwindigkeit: 1 m/min

Einstellung VUV: 3 x Xe₂*-Strahler λ_{\max} 172 nm; keine O₂-Zudosierung
N₂ (5.0 Flüssigtank Hausleitung): Vordruck 9 bar, auf 6 bar im Schaltschrank heruntergeregelt

Var.	VUV	Bemerkung	O ₂ -ppm	Bezeichnung
A) 1 x PHPS auf Pütz von s.o.	1. x	- N ₂ 20 m ³ /h - Aufkleben auf Melinex 20 cm (20 cm Stücke)	anfangs 60 ppm, später 0 ppm	- keine Proben entnommen, direkt weiter verwendet
B) Rolle A) erneut VUV	2. x	- N ₂ 20 m ³ /h - Aufkleben auf Melinex 20 cm (20 cm Stücke)	anfangs 60 ppm, später 0 ppm	- Proben für OTR

A5) Auszug aus Messbericht OTR/WVTR Fa. Mecadi zu gespincoateten Proben (s. Tab. 2.4)

Sauerstoffpermeationsrate (OTR) bei 23 °C und 50% rH, für 100 % Sauerstoff (1 atm Partialdruckdifferenz), cm³ als cm³ (STP)

Messung der Gasdurchlässigkeit des Probenmaterials für Sauerstoff mit Trägergasverfahren nach ASTM D-3985 und DIN 53380-3, Messung mit *Mocon Oxtran*

Wasserdampfdurchlässigkeit (WVTR)

Gravimetrische Bestimmung nach ASTM E96 (ähnlich DIN 53380-1) bei 23 °C und 80% relative Feuchte (Prüfmedium Luft) außen, Trockenmittel innen; Waage Sartorius Genius (Sonderanfertigung; d = 0,01 mg bis 410 g), DKD-kalibriert

Wasserpermeation bei 23 °C und 100% rH

Tabelle 2: Wasserdampfdurchlässigkeit (WDD) bei 23 °C und 100% relative Feuchte gegen 0 % relative Feuchte

Material	Musternummer	P-Rate	*P-Rate	P-Koeffizient
		[g/(m ² ·d)]	[g/(m ² ·d)]	[(g·mm)/(m ² ·d)]
Colamin2	121102-001	0,61	0,47	0,060
OPP48	121102-002	0,46	0,32	0,016
HostaphanRN125	121102-003	1,29	1,10	0,141
SiOx20-1	121123-001	0,44	0,36	0,045
SiOx20-2	121210-001	0,45	0,34	0,018
SiOx20-3	121120-001	0,90	0,70	0,092
SiOx20-4	121217-001	0,78	0,62	0,084
SiOx20-5	121217-002	0,60	0,48	0,062

Normierung erfolgte auf Gesamtprobendicke.

* Werte jeweils um den Blindwert korrigiert

Sauerstoffpermeation bei 23 °C und 50% rH

Tabelle 3: Sauerstoffpermeationsrate bei 23 °C und 50% rH, für 100 % Sauerstoff (1 atm Partialdruckdifferenz), cm^3 als cm^3 (STP)

Material	Musternummer	P-Rate
		$[\text{cm}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{d})]$
Colamin2	121114-001	0,33
OPP48	121114-002	888
HostaphanRN125	121119-001	10,8
SiOx20-1	121126-001	0,35
SiOx20-2	121126-002	128
SiOx20-3	121119-002	0,16
SiOx20-4	121121-201*	< Nachweisgrenze
SiOx20-5	121121-202	1,45

Alle Messwerte wurden nach einem Standardmessverfahren erfasst. Für das Material von Muster 121121-201 (*) ist wahrscheinlich eine längere Konditionierungs- und Messdauer erforderlich.

Die untere Nachweisgrenze des Mocon Oxtran beträgt $0,05 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d}$.

A6) Topographie gespincoateten Proben (s. Tab. 2.4)

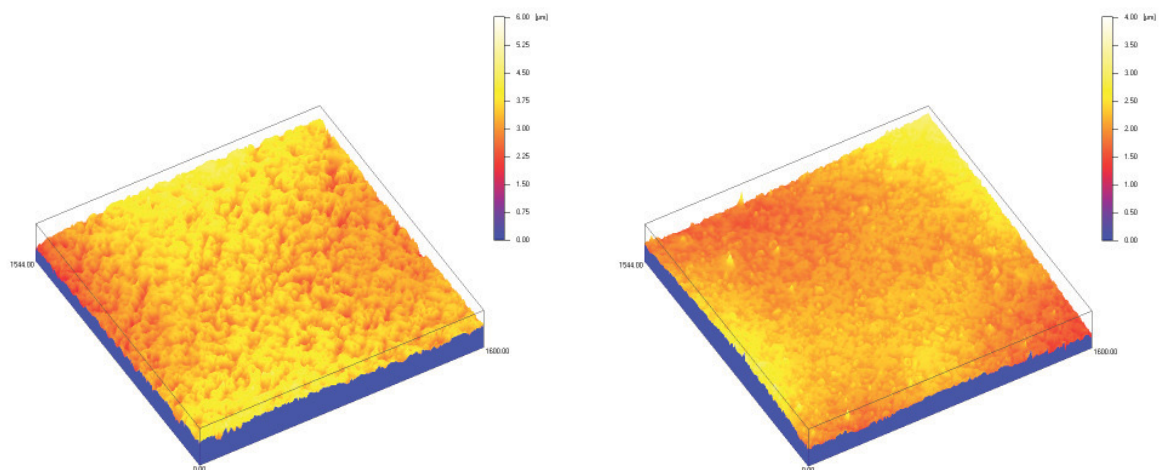


Abb. A6.1: Aufnahmen der Probenoberflächen mittels konfokale Weißlichtmikroskopie: SiO_x20-3 (ca. 600 nm SiO_x – einfach beschichtet, *links*, Flächenrauheit $S_a = 250 \text{ nm}$) und SiO_x20-4 (ca. 1200 nm SiO_x – zweifach beschichtet, *rechts*, Flächenrauheit $S_a = 90 \text{ nm}$); (Flächenrauheit Basisfolie $S_a = 90 \text{ nm}$)

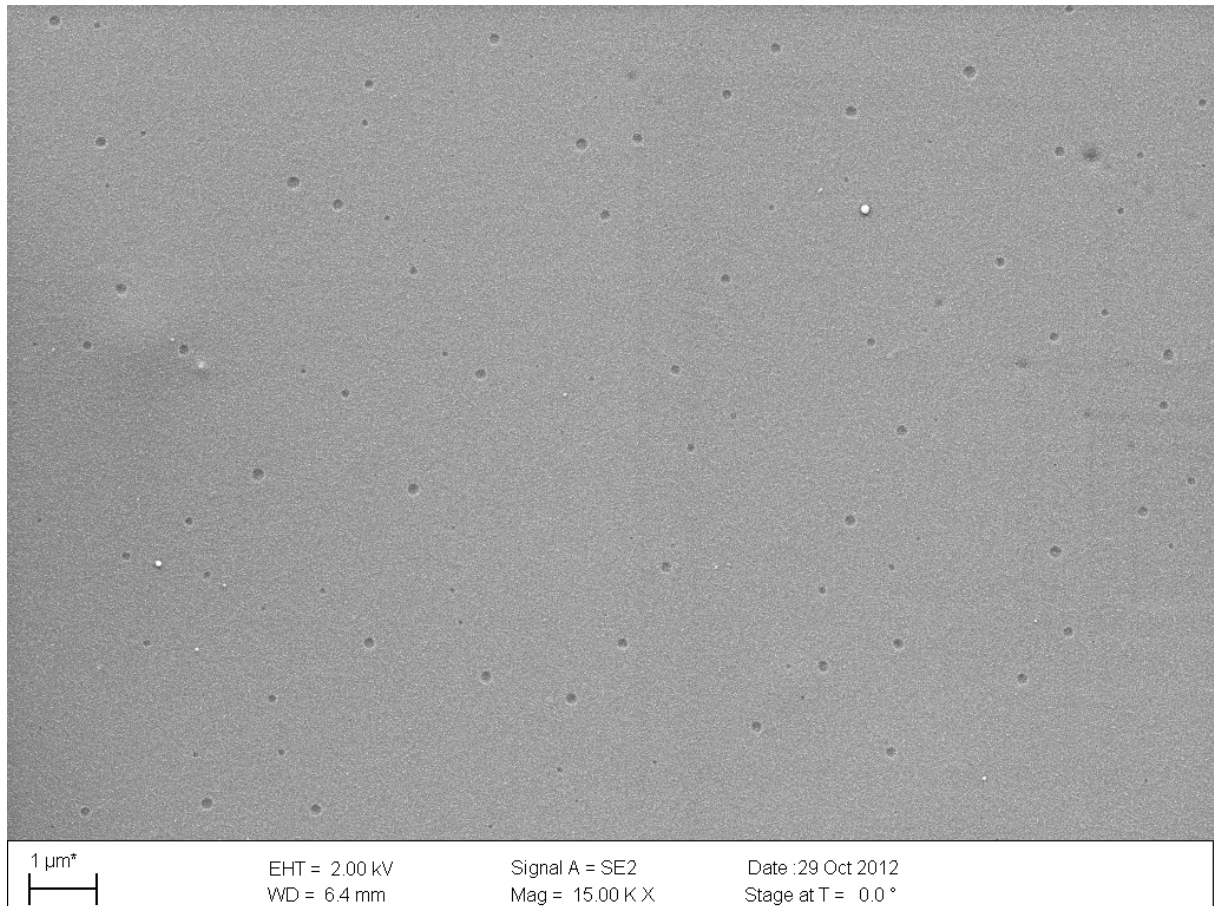


Abb. A6.2: REM-Aufnahmen Oberfläche SiOx20-3 (einfach beschichtet, ca. 600 nm SiO_x)

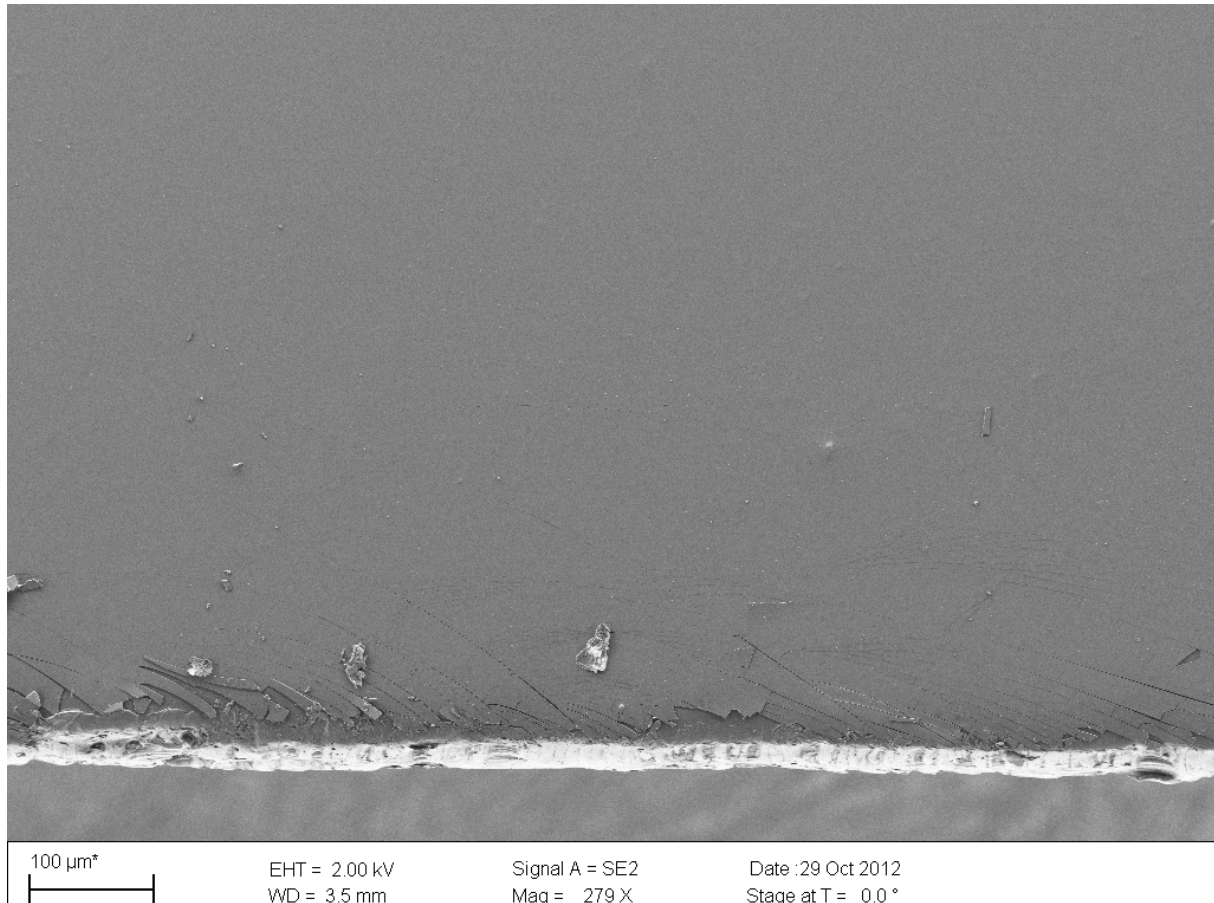


Abb. A6.3: REM-Aufnahmen Oberfläche SiOx20-4 an Bruchkante (doppelt beschichtet, ca. 1200 nm SiO_x)

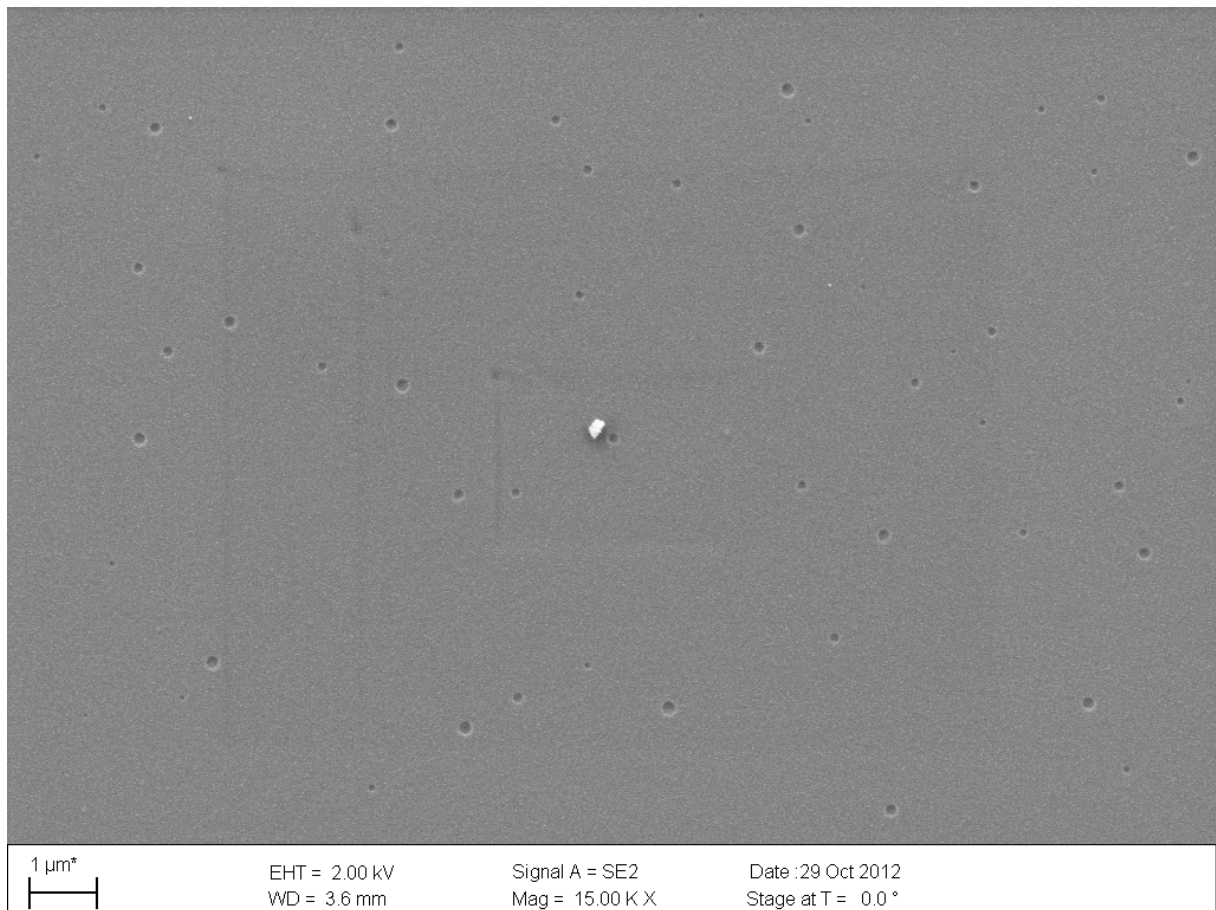


Abb. A6.4: REM-Aufnahmen Oberfläche SiOx20-4 (doppelt beschichtet, ca. 1200 nm SiO_x)

A7) Benetzungsuntersuchungen/Kontaktwinkelmessungen

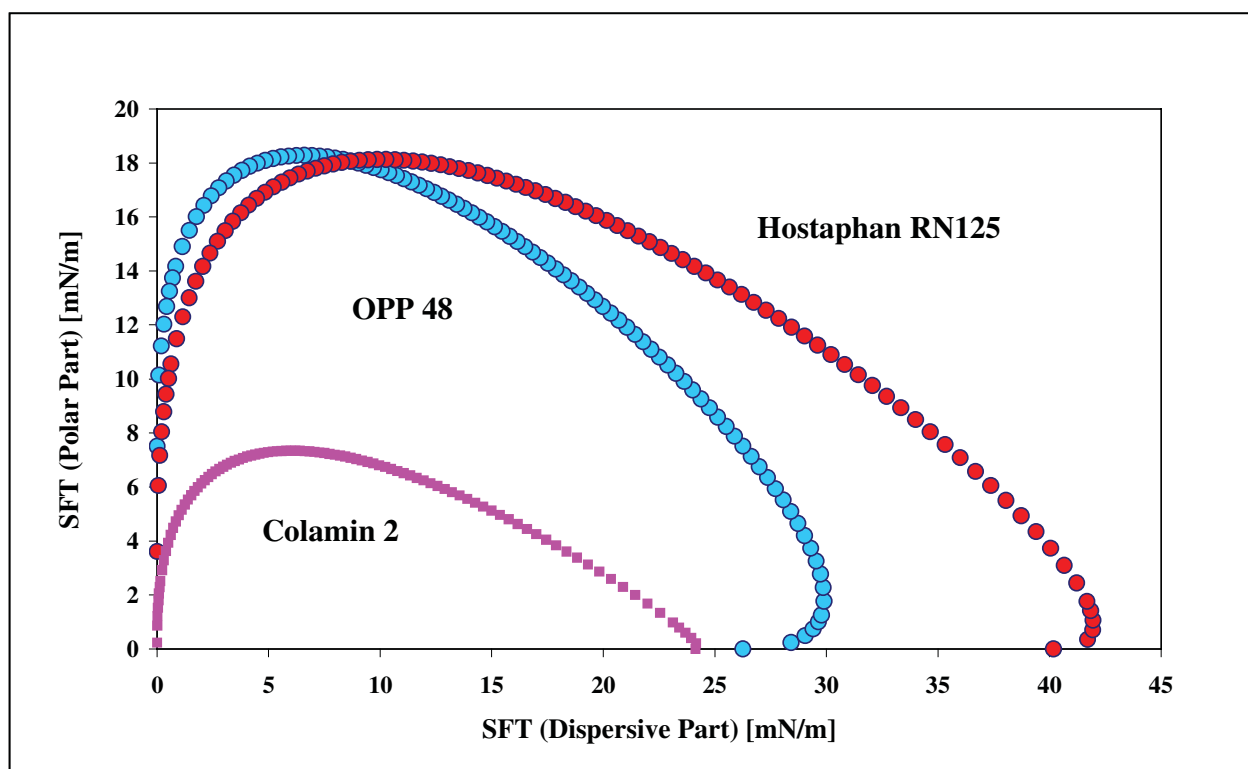


Abb. A7.1:Wetting envelopes der Basisfolien

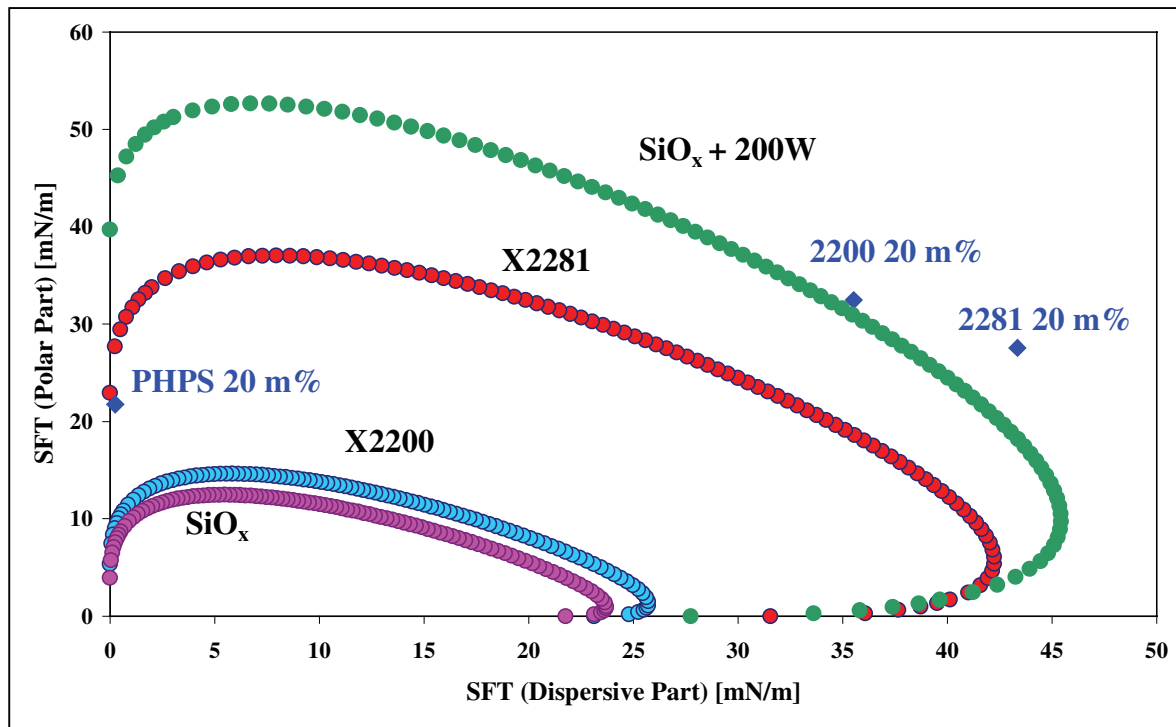


Abb. A7.2:Wetting envelopes von beschichteten Oberflächen und Markierungen der Formulierungen

A8) Auszug aus Messbericht OTR/WVTR Fa. Mecadi zu gespinncoateten Proben (s. Tab. 2.5)

Wasserpermeation bei 23 °C und 100% rH

Tabelle 4: Wasserdampfdurchlässigkeit (WDD) bei 23 °C und 100% relative Feuchte gegen 0 % relative Feuchte

Material	Musternummer	P-Rate	*P-Rate	*P-Koeffizient
		[g/(m ² ·d)]	[g/(m ² ·d)]	[(g·mm)/(m ² ·d)]
SiOx20-6 Basis:RN 125	130327-101	0,95	0,85	0,112
SiOx20-8 Basis: RN 125	130327-103	0,62	0,56	0,075
SiOx20-9 Basis:OPP 48	130327-105	0,2	0,14	0,008
SiOx20-10 Basis: n.b.	130327-107	0,73	0,67	0,104
SiOx20-11 Basis: n.b.	130327-109	0,69	0,62	0,092
SiOx20-12 Basis: Colamin	130327-111	0,25	0,19	0,028

P-Rate: Angabe des Messwertes vor Abzug des Individual Zero der Proben.

* P-Rate: Angabe des Messwertes – Individual Zero (Blindwert aus seitlicher Leckage der Proben und Anlagenleckage)

Normierung erfolgte auf Gesamtproben dicke.

Sauerstoffpermeation bei 23 °C und 50% rH

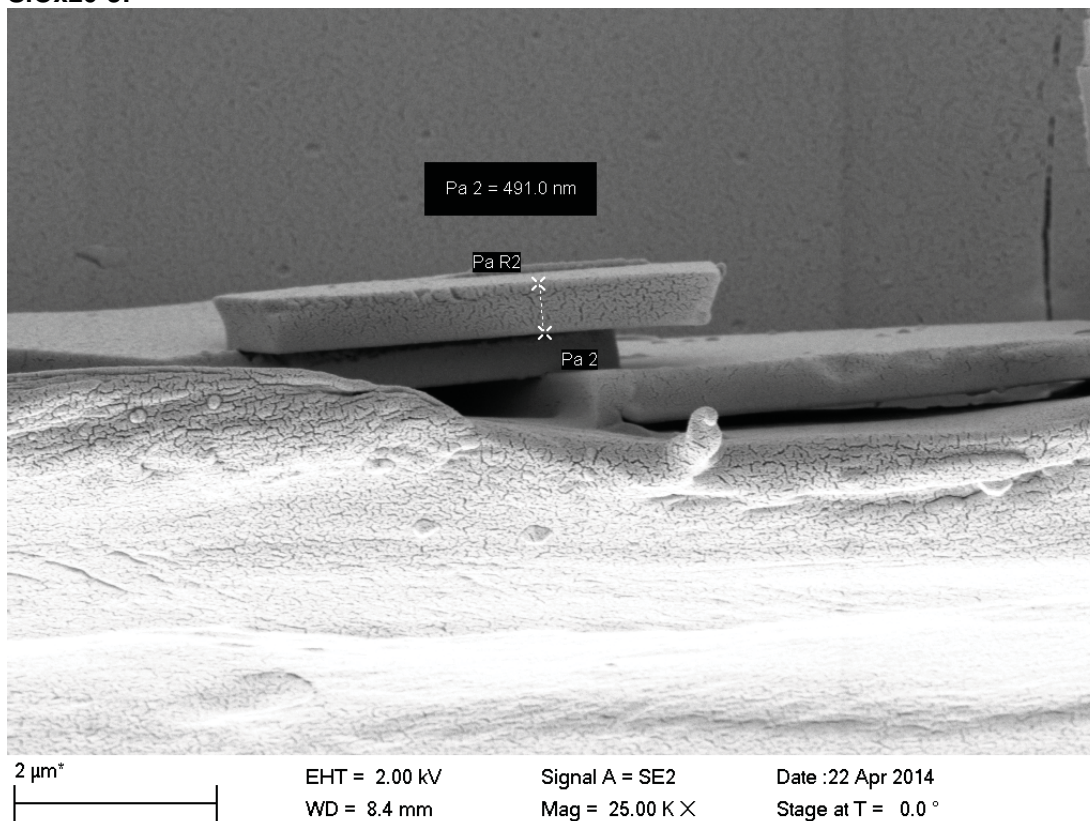
Tabelle 2: Sauerstoffpermeationsrate bei 23 °C und 50% rH, für 100 % Sauerstoff (1 atm Partialdruckdifferenz), cm³ als cm³ (STP)

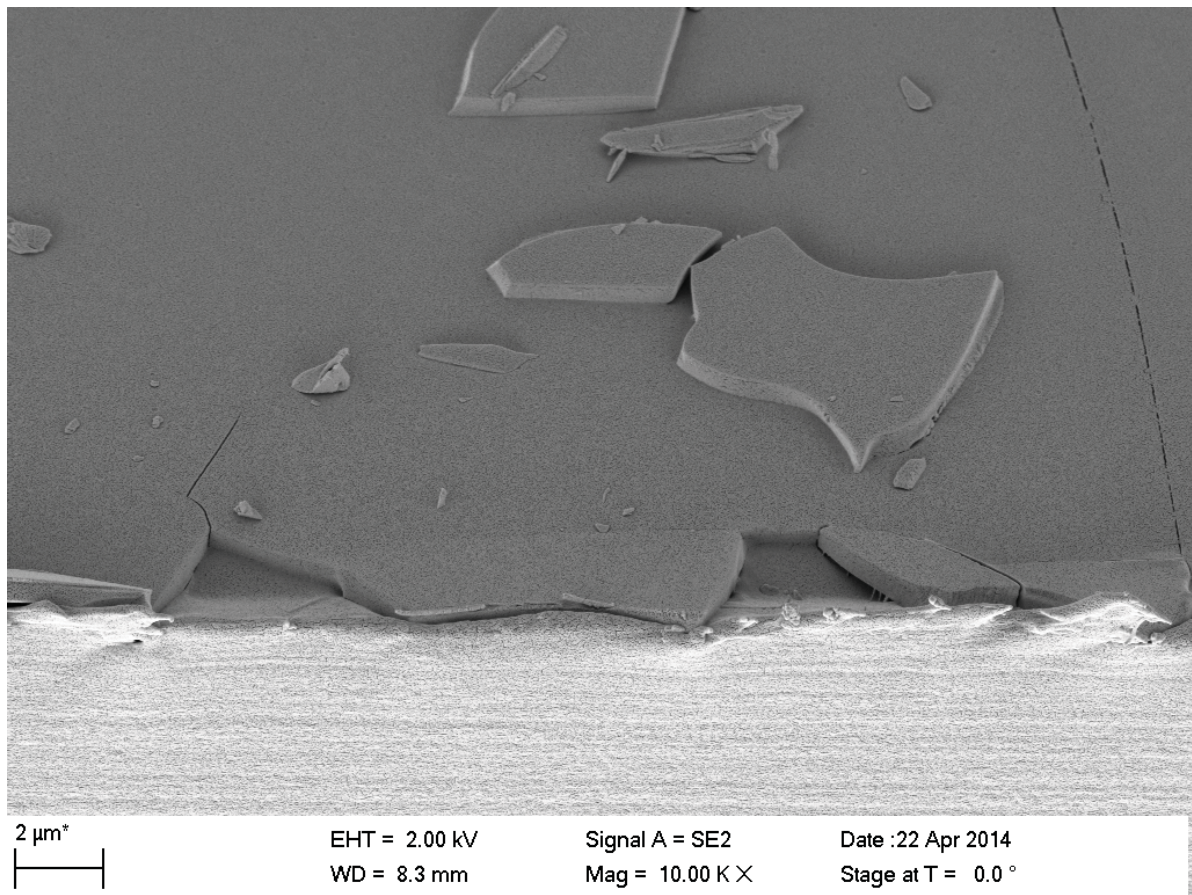
Material	Musternummer	P-Rate
		[cm ³ /(m ² · d)]
SiOx20-6 Basis: RN 125	130327-002	<0,05 (-0,021)
SiOx20-8 Basis: RN 125	130327-004	0,070
SiOx20-9 Basis: OPP 48	130327-006	0,202
SiOx20-10 Basis: n.b.	130327-108	<0,05 (-0,019)
SiOx20-11 Basis: n.b.	130327-110	0,054
SiOx20-12 Basis: Colamin	130327-112	<0,05 (0,033)

Alle Messwerte wurden nach einem Standardmessverfahren erfasst. Die untere Nachweisgrenze (LOD) des Mocon Oxtran beträgt 0,05 cm³/m²·d.

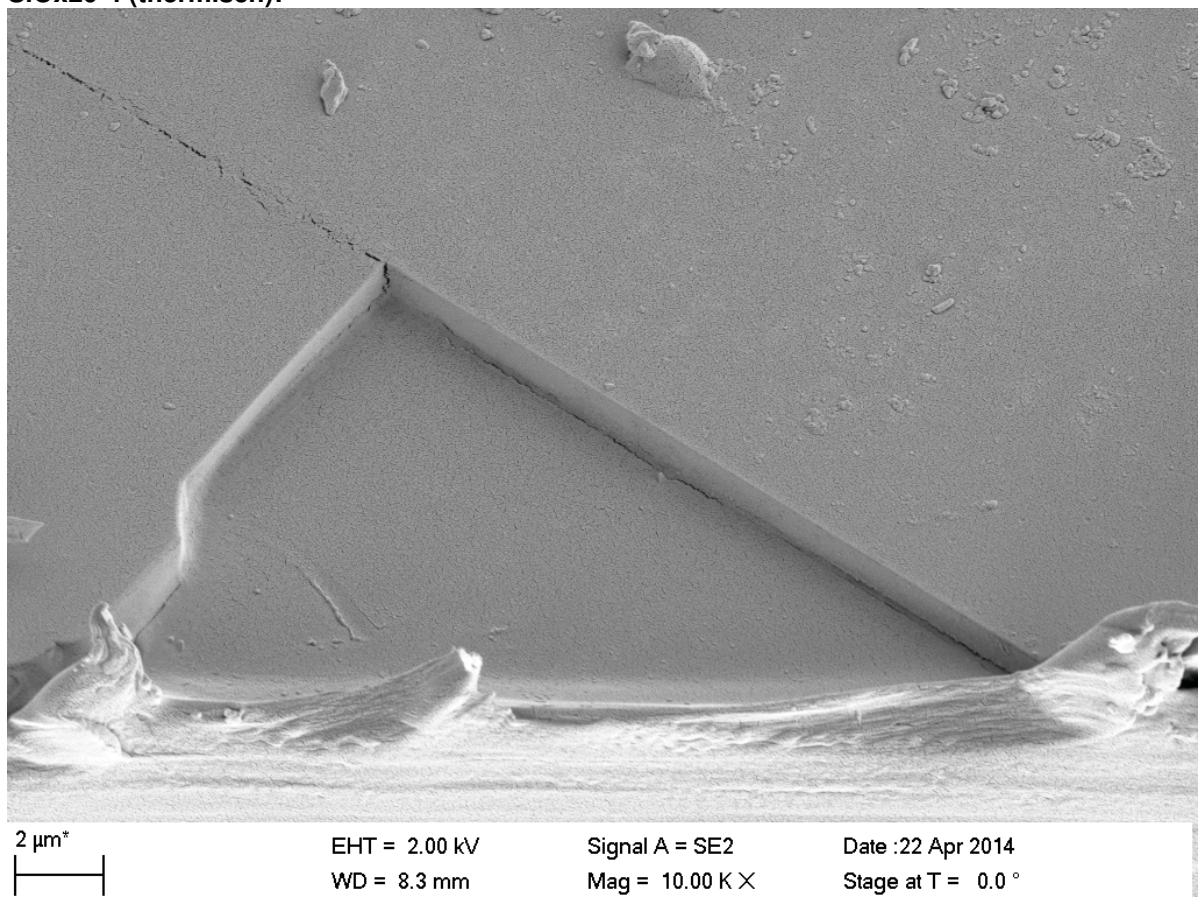
A9) REM-Bilder zu gespincoateten Proben (s. Tab. 2.4 und Tab. 2.5)

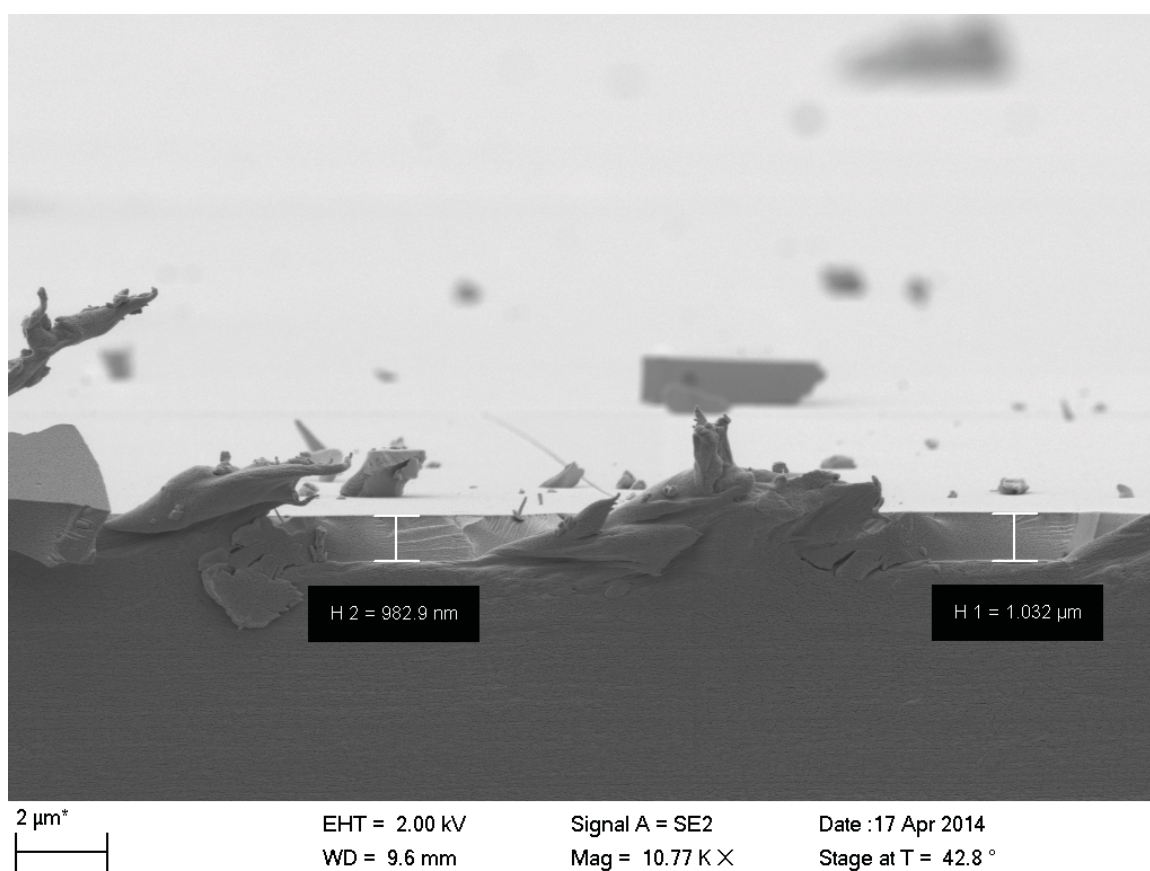
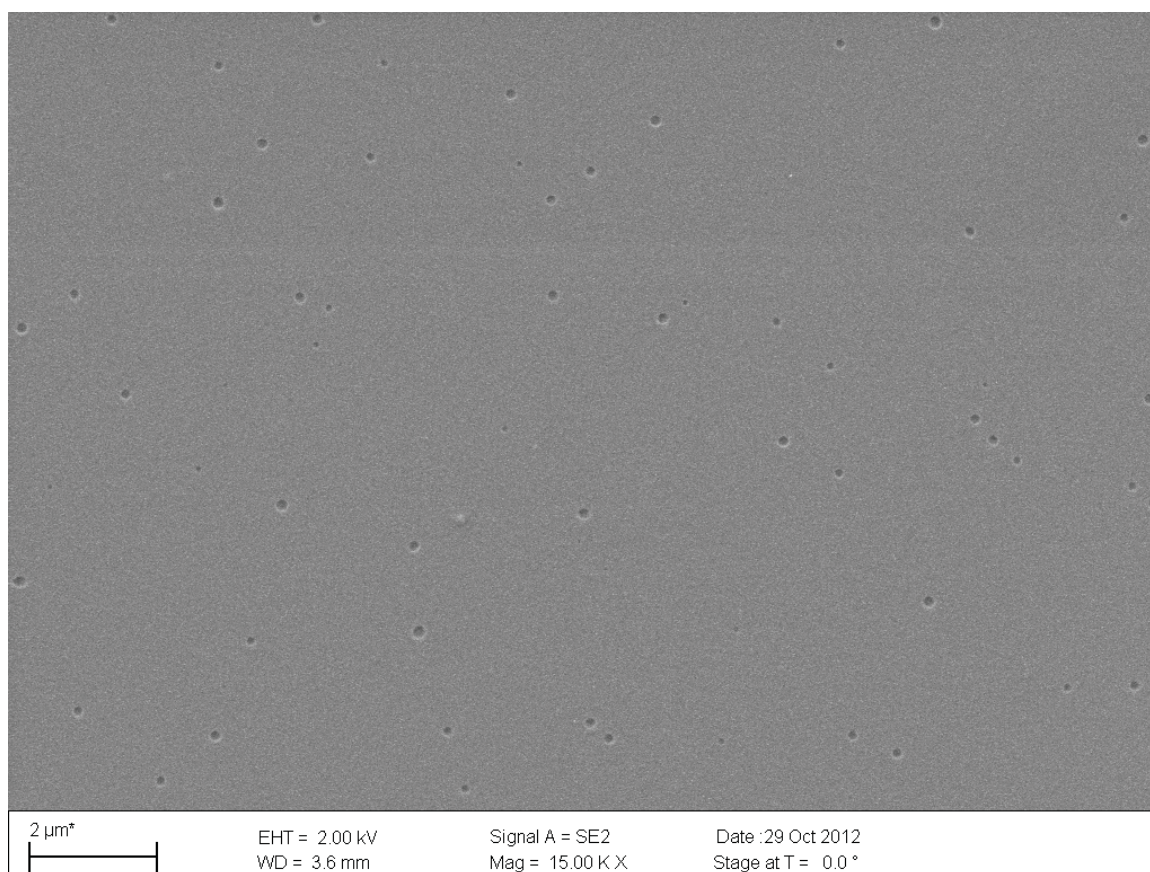
SiOx20-3:



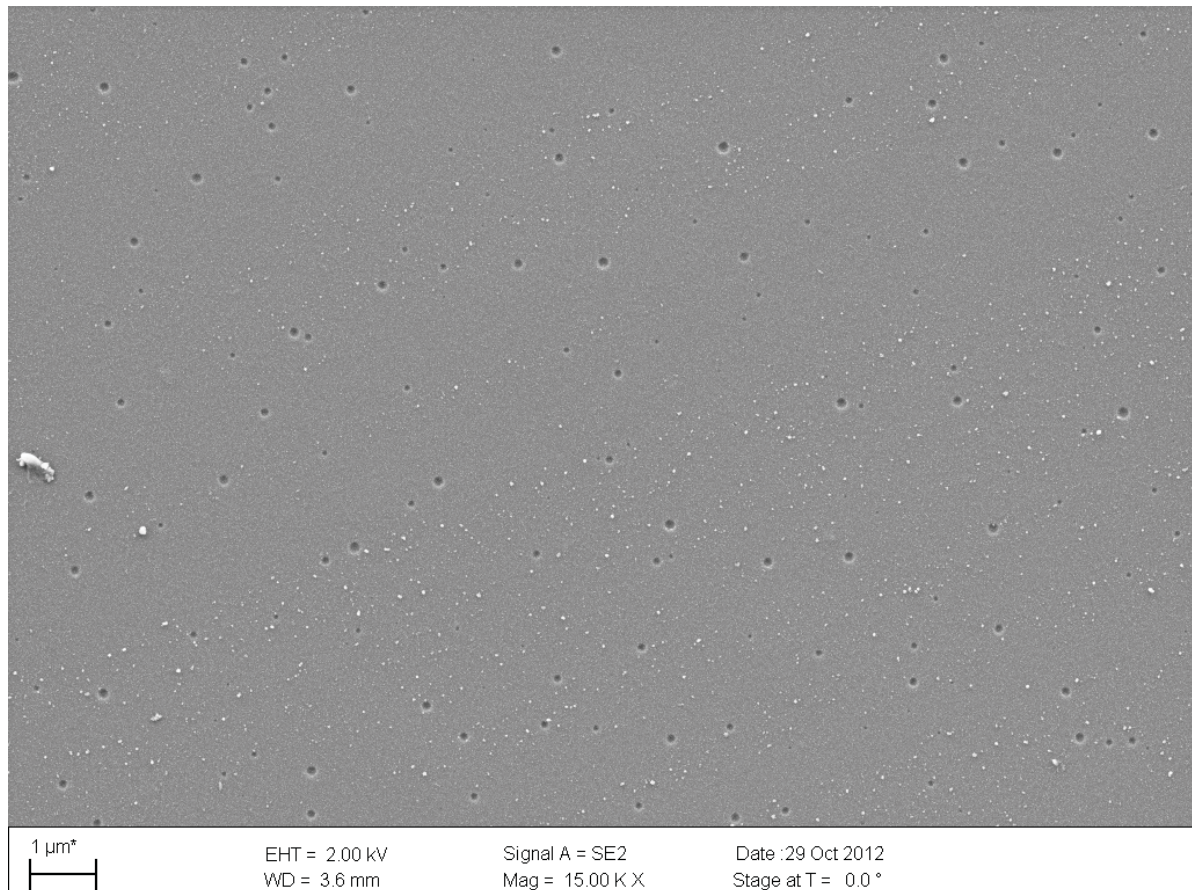


SiOx20-4 (thermisch):



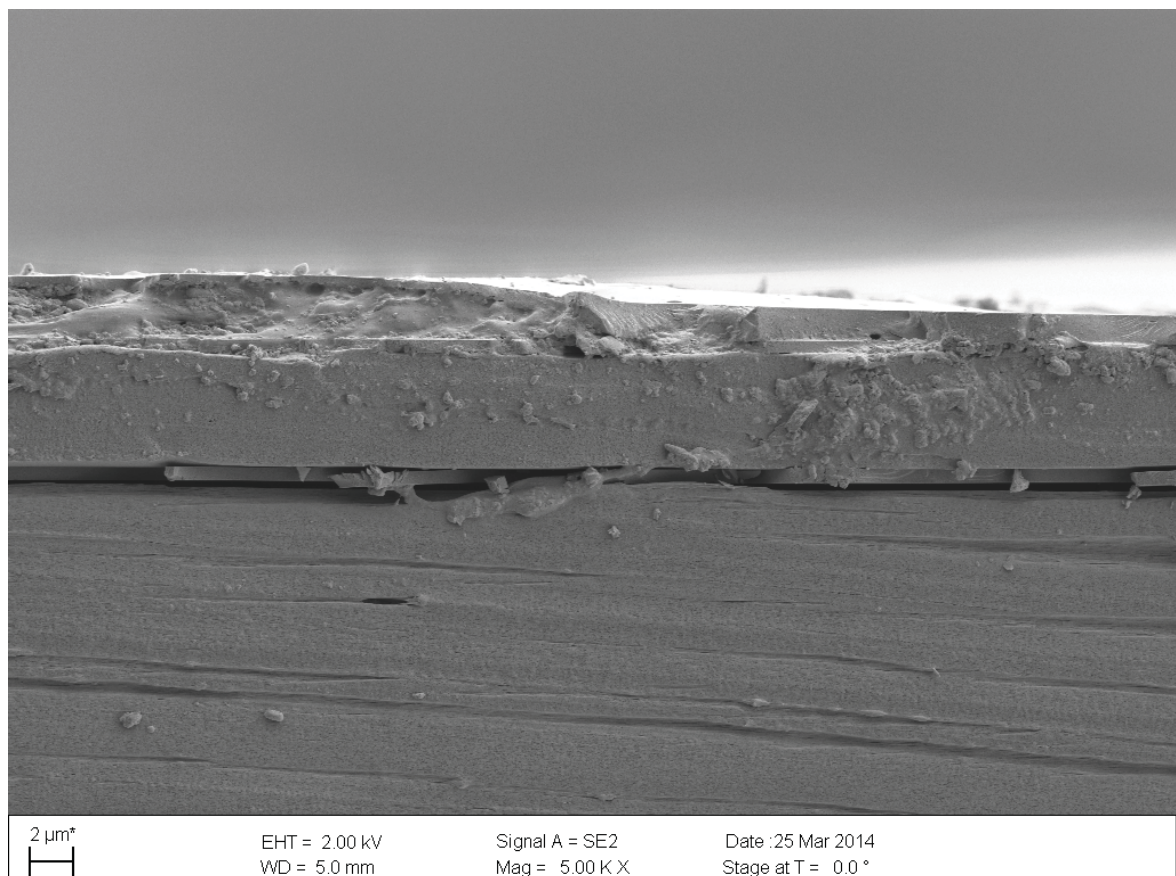


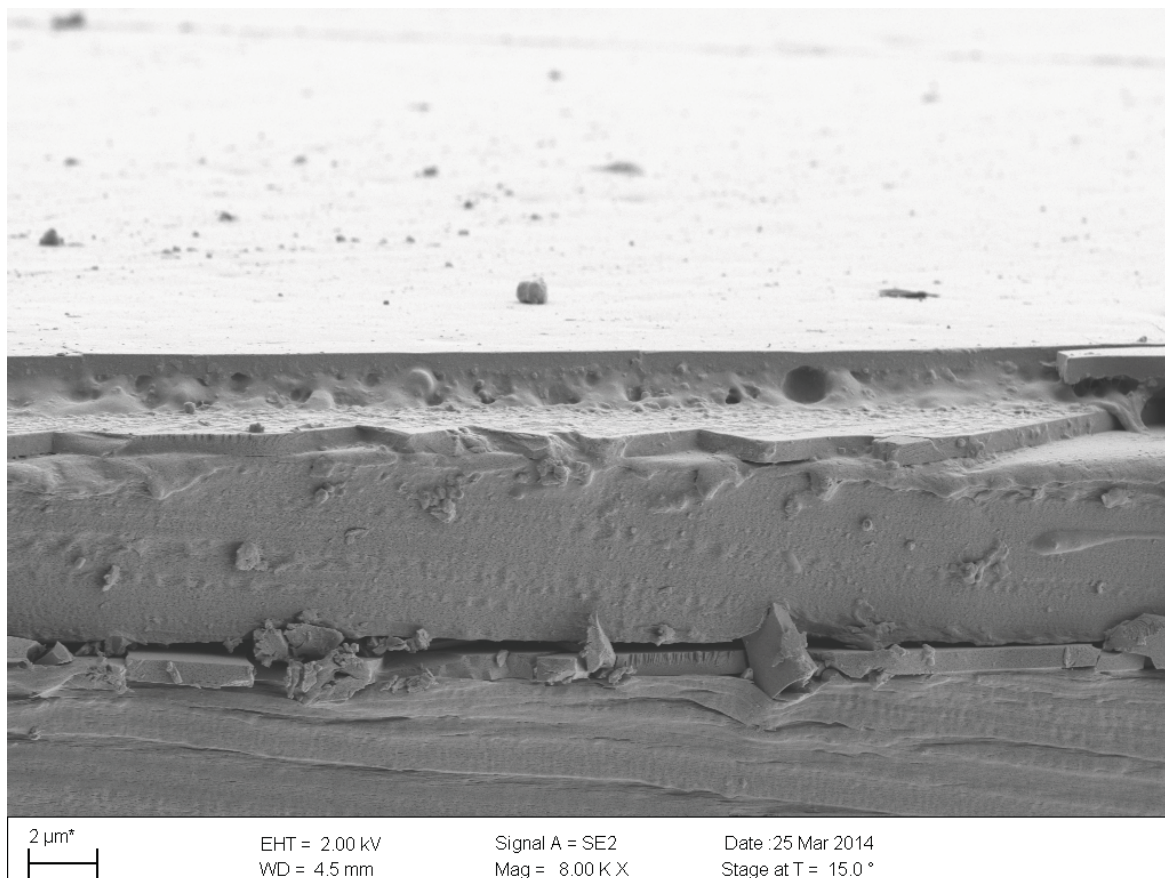
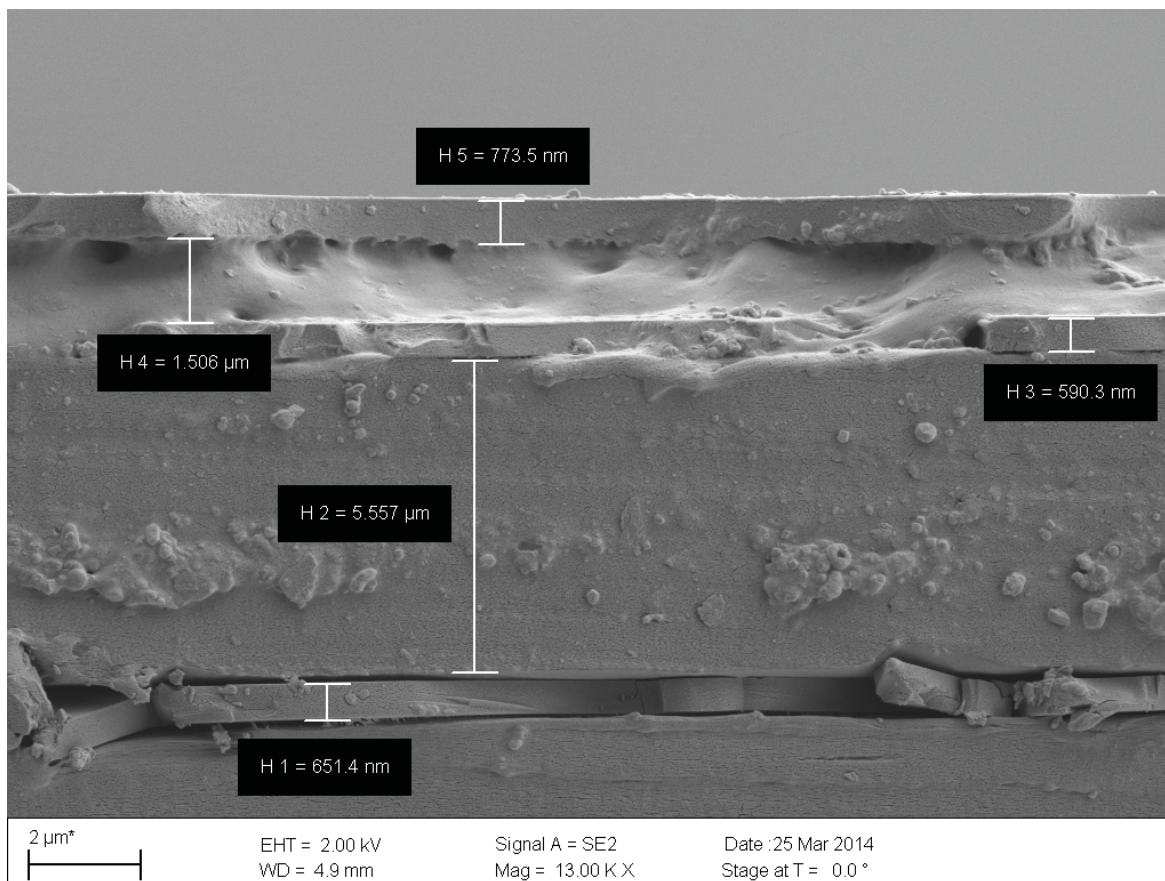
SiOx20-5 (VUV):



SiOx20-11: Fünfschicht-System

(Schichtdickenschwankungen bes. 2200 \rightarrow PHPS gleicht aus)





A10)

Tab. A10.1: Charakterisierung verschiedener Substrate, Rauigkeiten und Oberflächenenergien (gemessene Randwinkel und berechnete Oberflächenenergien der Folien nach *Owens* und *Wendt* sowie disperse und polare Anteile (verwendete Fit-Methode: T-1)

Substrat/Oberfläche	Coating ^{a)}	d	$\theta_{\text{H}_2\text{O}}$	$\sigma(\text{p/d})$ [mN/m]	S_a [μm]	S_q [μm]
Hostaphan RN125 (PET)	-	125 μm	76,2 °	43,8 (3,6/40,2)	0,009	0,141
OPP TSS 48T (PP)	-	48 μm	37,3 °	33,8 (7,5/26,3)	n.b.	n.b.
Melinex 505	-	175 μm	72,7 °	36,9 (8,5/28,4)	0,008	0,012
Colamin2 (PE/EVOH/PE)	-	120 μm	106,1 °	24,4 (0,2/24,1)	n.b.	n.b.
Film: SiO_x SiOx20-3^{b)}	SC	640 nm ^{d)}	82,8 °	31,0 (5,8/25,2)	0,246	0,301
Film: SiO_x SiOx20-4^{b)}	2x SC	1170 nm ^{d)}	-	-	0,093	0,116
Film: SiO_x SiOx20-5^{c)}	SC	530 nm ^{d)}	76,3 °	36,2 (8,1/28,2)	0,326	0,395
Film: 2281^{e)}	SC	3-5 μm ^{d)}	45,4 °	54,5 (22,9/31,6)	0,012	0,034
Film: 2200^{f)}	SC	2,5 μm ^{d)}	87,0 °	28,5 (5,4/23,1)	0,094	0,361
Filme: 2281 auf Hostaphan RN125						
SiOx20-R3	R2R	15-16 μm ^{g)}	19,3 °	53,2 (20,7/32,5)	0,040	0,065
SiOx20-R4	R2R	-	32,8 °	60,3 (28,9/31,4)	0,045	0,064
SiOx20-R5	R2R	-	-	-	0,040	0,063
Filme: SiO_x auf Hostaphan RN125						
SiOx20-R1	R2R	610 nm ^{d)}	89,2 °	25,7 (4,0/21,8) (+ Co 67,5 (39,7/ 27,7)) ^{h)}	0,254	0,337
SiOx20-R2	R2R	1030 nm ^{d)}	61,5 °	44,0 (15,1/29,0)	0,095	0,123
	Dichte		θ_{PDMS}			
PHPS 20 m %	0,82 g/cm ³		32,0 ° (Teflon)	22,0 (0,3/21,8)		
2200 20 %	1,08 g/cm ³		104,9 °	68,0 (35,5/32,5)		
2200 50 %	0,84 g/cm ³		101,7 °	49,4 (29,7/19,7)		
2281 20 m %	1,12 g/cm ³		110,1 °	70,9 (43,4/27,6)		

^{a)} Spincoating (SC), Reel-to-reel Slot-die-Coating (R2R); ^{b)} aus NN-120-20, Fa. AZ Electronic Materials, Spincoating auf Hostaphan RN125 1000 rpm/2 min; thermisch gehärtet; ^{c)} wie b) nur VUV gehärtet (2x 100 ppm O₂, 1 m/min; ^{d)} Ellipsometriedaten; ^{e)} aus Aquaseal X2281, Poly-co-ethylenvinylalkohol in Wasser, 20 m %, 500 mPas (23 °C), pH 5,5, O₂-barriere 600 rpm 3 min auf PET (175 μm) 10 min/100 °C; ^{f)} Aquaseal X2200, Ethylen/Octen-Copolymer in Wasser, 20 m % und mit 2,7 μm Filter filtriert, 150 mPas (23 °C), pH 11, H₂O-Barriere, 600 rpm 3 min auf PET (175 μm) 10 min/100 °C; ^{g)} Ausmessungen an REM-Schnitten; ^{h)} 200 W Corona (Co) 1 m/min

A11) Protokolle zu R2R-Coating-Versuchen

Coating protocol – Hostaphan und Colamin2 – trials - R2R at LBA200 – PHPS:

Coating/parameters:

Roll material:	20 cm broad Hostaphan PET foil (Pütz); 125 µm, 300 m 20 cm broad Colamin PE-EVOH-PE foil (Pößneck); 120 µm, 150 m
Coated side:	inside
Coating fluid:	NN-120-20, (not filtered prior to use, 20 wt.% PHPS in di-n-butylether $\rho = 0,82 \text{ g/cm}^3$ - according data sheet), <u>Cautious, do not bring formulation in contact with water → H₂ - explosive!!</u> Cleaning with acetone; later isopropyl alcohol
Dosage/volume flow:	see table; done by use of 2 syringes á 60 ml (Turemo, Ø 29.1), PTFE - hoses, swagelok connector
Slot die head -type:	„large“, PTFE seal
Die lip gap:	80 µm (15 cm metal inlay)
Caster position:	see table
Caster tempering	off
Coating width :	16 cm
Web speed:	2 m/min
Dryer temperature:	100 °C
Air flow/fresh dryer	1500 m ³ /500 m ³
IR:	off
Corona:	200 W
Control web position ^{1/2} :	on
Laminar flow box	on (ISO5)
Pre-IR:	off
UV-module	off
VUV-module	off
Web tension:	50N/40N
Reel sensors:	on

roll/ trial	dosage, coating width	velocity [m/min]	D _{wet} [µm]	D _{dry} * [µm]	T _{dryer} [°C]	remarks	quality
Cola min2	Beschichtung nicht möglich, da Transport durch Anlage nicht möglich; Folie zu weich!						-
Host apha n – SiOx 20-	R1 2,0 ml/min 16 cm	2	6,3	a) 1,30 b) 0,80 c) 0,50- 0,25 d) 0,60	≈ 100	-10 ° ca. 50 m coated with same conditions; very stable coating, 1,6 ml/min etwas zu wenig, aber 2 ml/min echt gut, in der Mitte eine Blase/Rille, sonst keine Blasen im Spalt und sehr stabil	++
	R2 3,2 ml/min 16 cm	2	10,0	a) 2,0 b) 1,3 c) 0,80- 0,40	≈ 100	+ 75 °C (Antrag von oben), keine Fehlstellen, keine Blasen, ideal, trocken an Aufwicklung 25 m lang beschichtet	+++

*calculated layer thicknesses: a) assumed density formulation = density dry layer material = 1 g/cm³, b) PHPS-layer thickness uncured: density formulation = 0,82 g/cm³ and density of density dry layer material = 1,3 g/cm³ (uncured PHPS), c) assumed density formulation = 0,82 g/cm³ and density dry layer material = 2-4 g/cm³ (cured to SiO_x); d) measured by ellipsometry

Nach Lagerung und thermischer Konversion der einfach beschichteten Folie “SiOx20-R1 and R2”:

Coating protocol – Hostaphan + PHPS + 2281 – Trials:

Intention: Coating second/organic layer on PHPS: variation: temperature/speed/volume flow (search for right thickness/dosage)

R2R an LBA200 – PHPS

Coating/parameters:

Roll material: 20 cm broad Hostaphan PET foil (Pütz); 125 µm, ca. 100 m
“SiOx20-R1 and R2” (s.o.)
 Coated side: inside
 Coating fluid: **Aquaseal X2281, 20 m%, 500 mPas (23 °C), pH 5,5, O₂-barriere, ρ = 1,12 g/cm³**
 Dosage/volume flow: see table; done by use of 2 syringes á 60 ml (Turemo, Ø 29.1), PTFE
 - hoses, swagelok connector
 Slot die head -type: „large“, PTFE seal
 Die lip gap: 80 µm (15 cm metal inlay)
 Caster position: 70°
 Caster tempering: off
 Coating width: 15-16 cm
 Web speed: 1 m/min
 Dryer temperature: 80 °C
 Air flow/fresh dryer: 1500 m³/500 m³
 IR: 200 W
 Corona: 200 W
 Control web position^{1/2}: on
 Laminar flow box: on (ISO5)
 Pre-IR: off
 UV-module: off
 VUV-module: off
 Web tension: 40N/40N (Gummiwalzen weg von Antragswalze)
 Reel sensors: on

roll/ trial	dosage, coating width	velocity [m/min]	D _{wet} [µm]	D _{dry} * [µm]	T _{dryer} [°C]	remarks	quality
SiOx20-R1	10 ml/min 16 cm	1	62,5	a) 12,5 b) 14,0	≈ 80	SiOx20-R3 10m guter Nassfilm, einige Meter, danach unbeschichtet noch viele Meter R1 aufgewickelt, abgeschnitten, d.h. Folgebeseichnung beginnt mit einfach SiOx20-R1	+
SiOx20-R2	6 ml/min 16 cm		37,5	a) 7,5 b) 8,4		SiOx20-R4 von 2 ml an hochgefahren, Minimum ist 6 ml/min Leichte Rattern, teilweise einige Fehlstellen, Bläschen im Film Einige Meter beschichtet – dann Lücke wo R2 pur war dann s.u.	+/-
	10 ml/min 16 cm		62,5	a) 12,5 b) 14,0		SiOx20-R5 Einige Meter mit höherer Dosierung gefahren	+

*calculated layer thicknesses: a) assumed density formulation = density dry layer material = 1 g/cm³, b) density formulation = 1,12 g/cm³ and assumed density of dry layer material = 1,0 g/cm³

Coating protocol – Hostaphan + PHPS + 2281 + PHPS– trials:
 Intention: Coating third layer (PHPS) to come to 3-layer-system
 R2R an LBA200

Coating/parameters:

Roll material:	20 cm broad coated Hostaphan PET foil (Pütz, SiOx/2281); 125 µm, s. oben
Coated side:	inside
Coating fluid:	NN-120-20, (not filtered prior to use, 20 wt.% PHPS in di-n-butylether $\rho = 0,82 \text{ g/cm}^3$ - according data sheet), <u>Cautious, do not bring formulation in contact with water → H₂ - explosive!!</u>
Dosage/volume flow:	Cleaning with acetone; later isopropyl alcohol see table; done by use of 2 syringes á 60 ml (Turemo, Ø 29.1), PTFE - hoses, swagelok connector
Slot die head -type:	„large“, PTFE seal
Die lip gap:	80 µm (15 cm metal inlay)
Caster position:	75 °
Caster tempering	off
Coating width:	16 cm
Web speed:	2 m/min
Dryer temperature:	100 °C
Air flow/fresh dryer	1500 m³/500 m³
IR:	off
Corona:	200 W
Control web position ^{1/2} :	on
Laminar flow box	on (ISO5)
Pre-IR:	off
UV-module	off
VUV-module	off
Web tension:	40N/40N
Reel sensors:	on

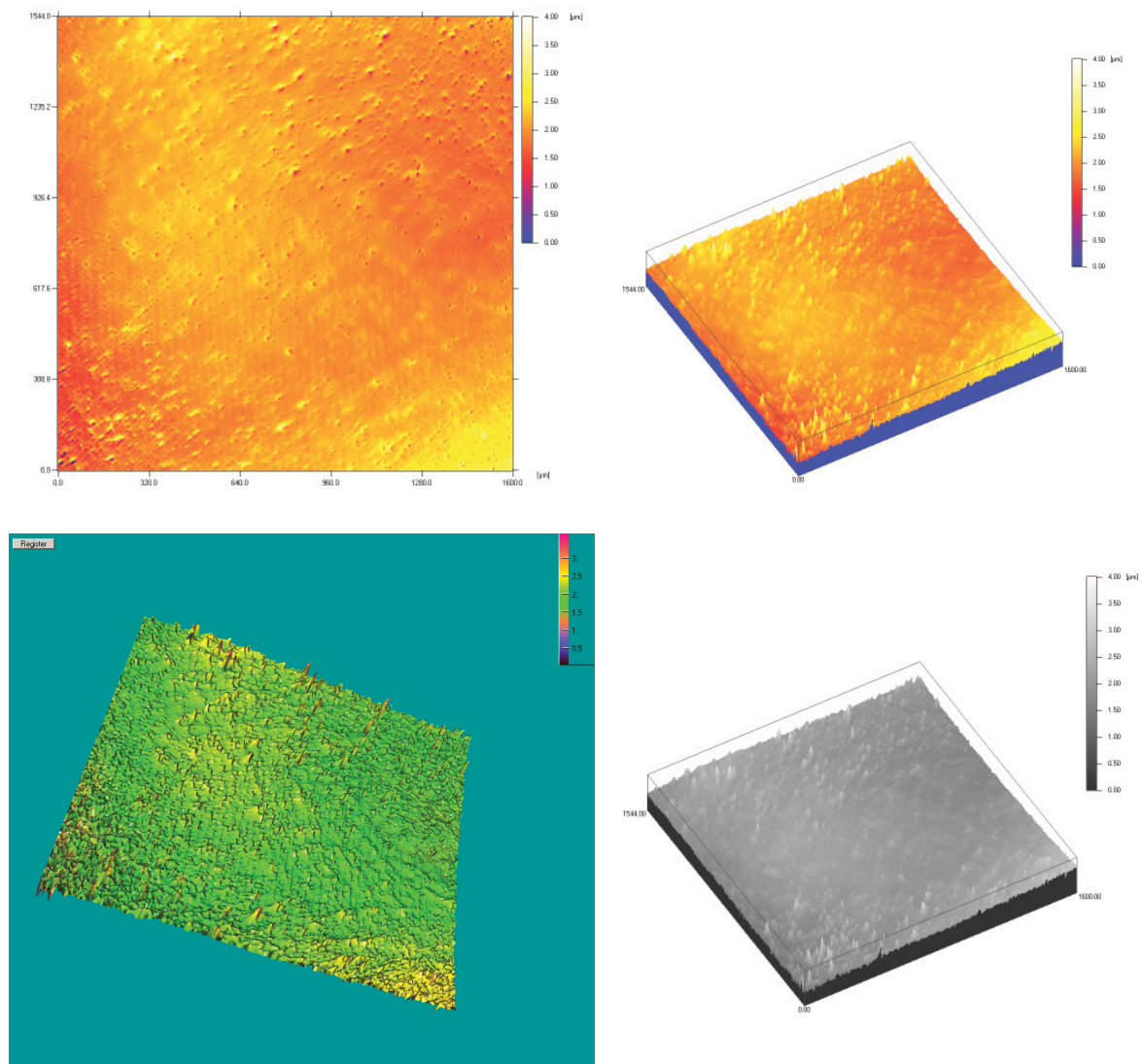
roll/ trial	dosage, coating width	v [m/min]	D _{wet} [μm]	D _{dry} * [μm]	T _{dryer} [°C]	remarks	quality
SiOx20-R1 (SiOx dünn)	3,2 ml/min 16 cm	2	10,0	a) 2,0 b) 1,3 c) 0,8-0,4	≈ 100	SiOx20-R6 (2xPHPS – dünn (dü)+dick (di)) - klitzekleine Ansätze von Rissen (deutlich weniger als R9) - nach Tempern NH ₃ -Geruch	++
SiOx20-R3 (SiOx dünn und 2281 dick)						SiOx20-R7 (PHPSdü 2281di PHPSdi) - bestes System, schöne Schicht - NH ₃ -Geruch	+++ best
						bleibt unbeschichtet SiOx20-R3 (PHPSdü 2281di) - wenige Blasen/Löcher	++
Übergangszone							
SiOx20-R5 (PHPS dick und 2281 dick)	3,2 ml/min 16 cm	2	10,0	a) 2,0 b) 1,3 c) 0,8-0,4	≈ 100	SiOx20-R8 (PHPS di 2281 di PHPS di) - ansich gute Schicht, allerdings Fehler/Blasen von 2281 (Beschichtungsfehler) darunter	+/-
						bleibt unbeschichtet SiOx20-R5 (PHPS di 2281di) - Blasen/Hautbildung – kommt vermutlich von 2281 darunter - keine Proben	+/-
SiOx20-R2 (nur SiOx dick)						bleibt unbeschichtet SiOx20-R2 (PHPS di)	++
						SiOx20-R9 (2xPHPS di di) - schöne Schicht/Antrag - aber Mikrorisse!!! mehr als R6 – SiOx zu dick	+/-
SiOx20-R4 (SiOx dick und 2281 dünn)						SiOx20-R10 (PHPS di 2281dü PHPS di) - SiOx-Schichten gut - Problem zu geringe Dosierung 2281, wellenartige Beschichtungsfehler	+/-
						bleibt unbeschichtet SiOx20-R4 (PHPS di 2281 dü) - teilweise an Grenze/ Beschichtungsfehler/ Wellenstruktur aufgrund geringer Dosierung	+

*calculated layer thicknesses: a) assumed density formulation = density dry layer material = 1 g/cm³, b) PHPS-layer thickness uncured: density formulation = 0,82 g/cm³ and density of density dry layer material = 1,3 g/cm³ (uncured PHPS), c) assumed density formulation = 0,82 g/cm³ and density dry layer material = 2-4 g/cm³ (cured to SiO_x)

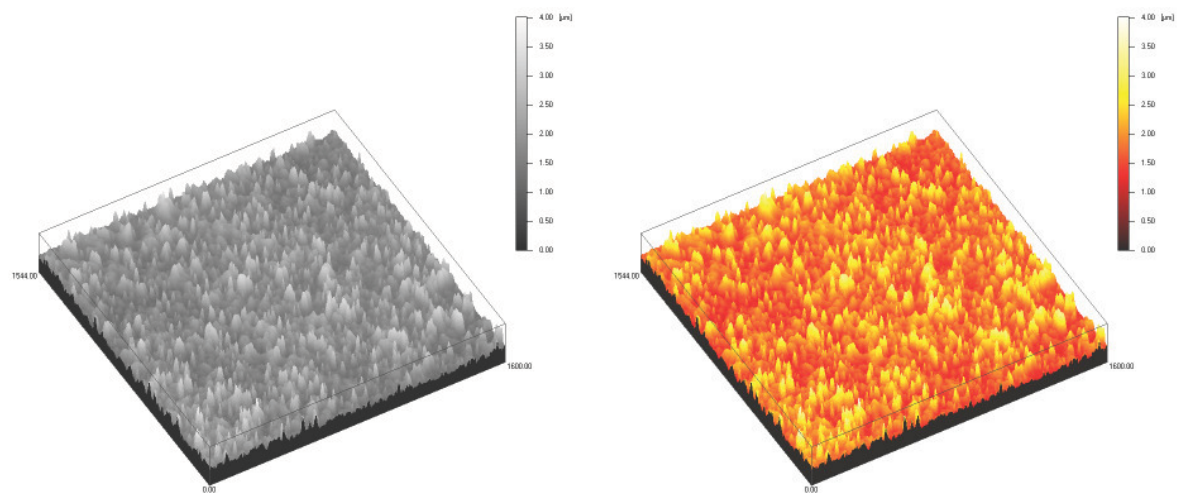
Anschließend wurde die Rollenware für die Konvertierung thermisch gelagert.

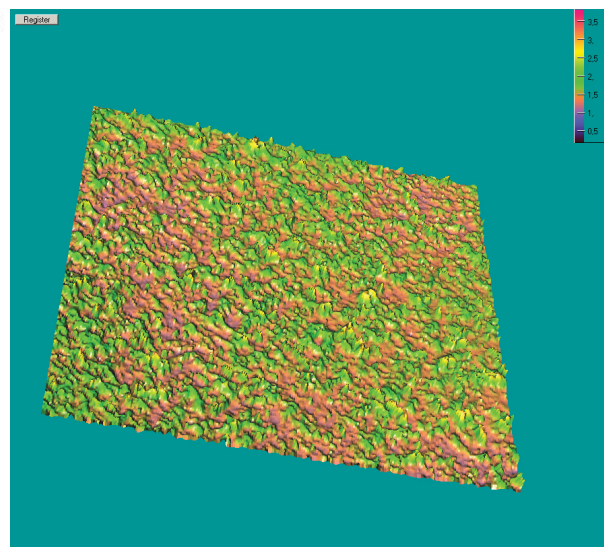
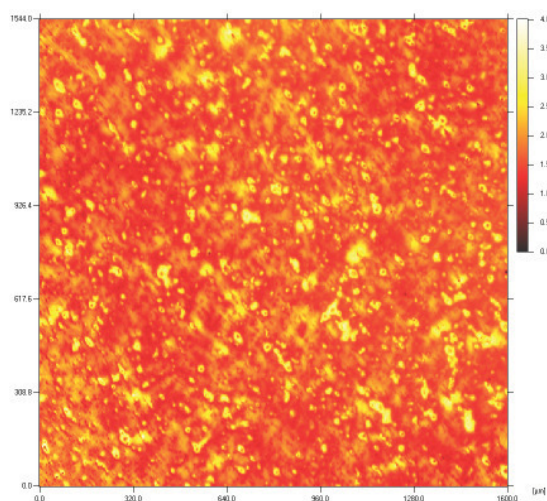
A12) Oberflächenanalyse mittels konfokaler Weißlichtmikroskopie

Hostaphan RN 125

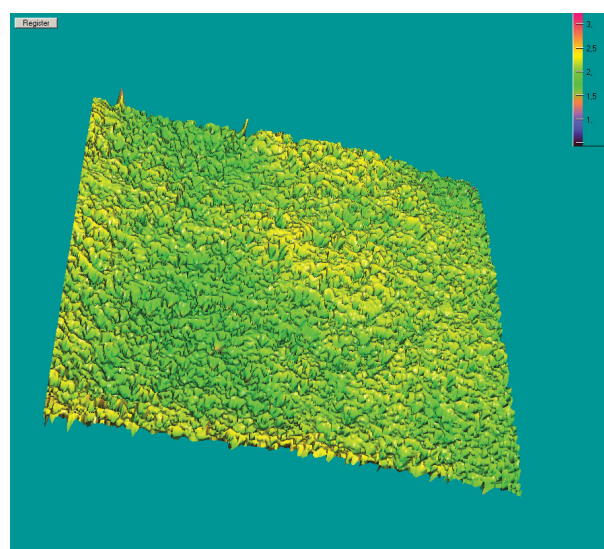
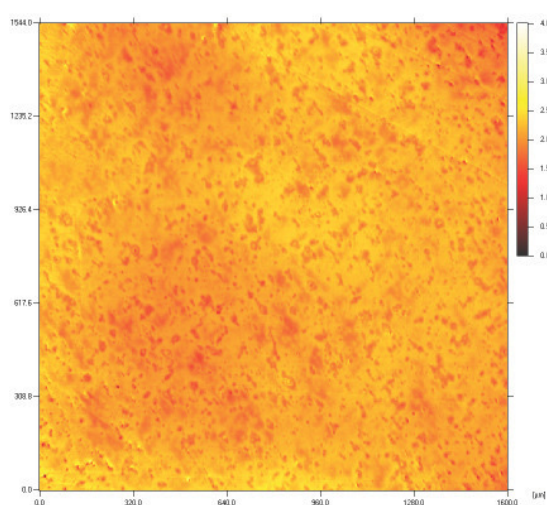
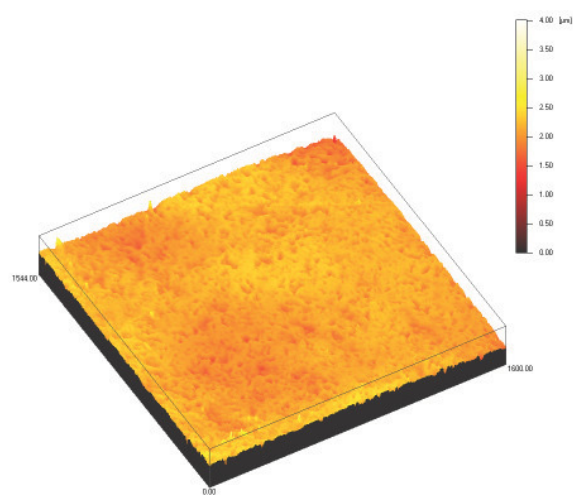
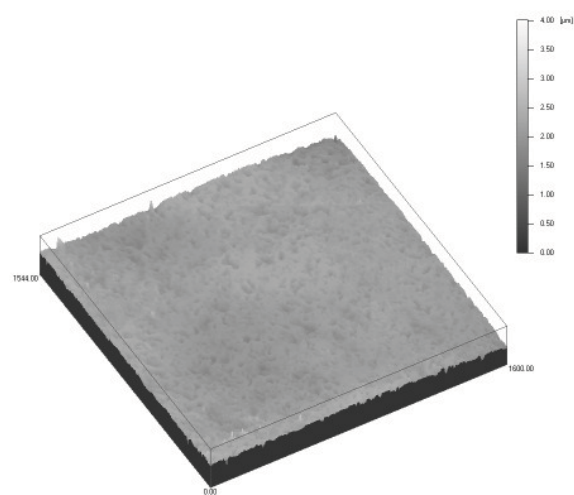


SiOx20-R1

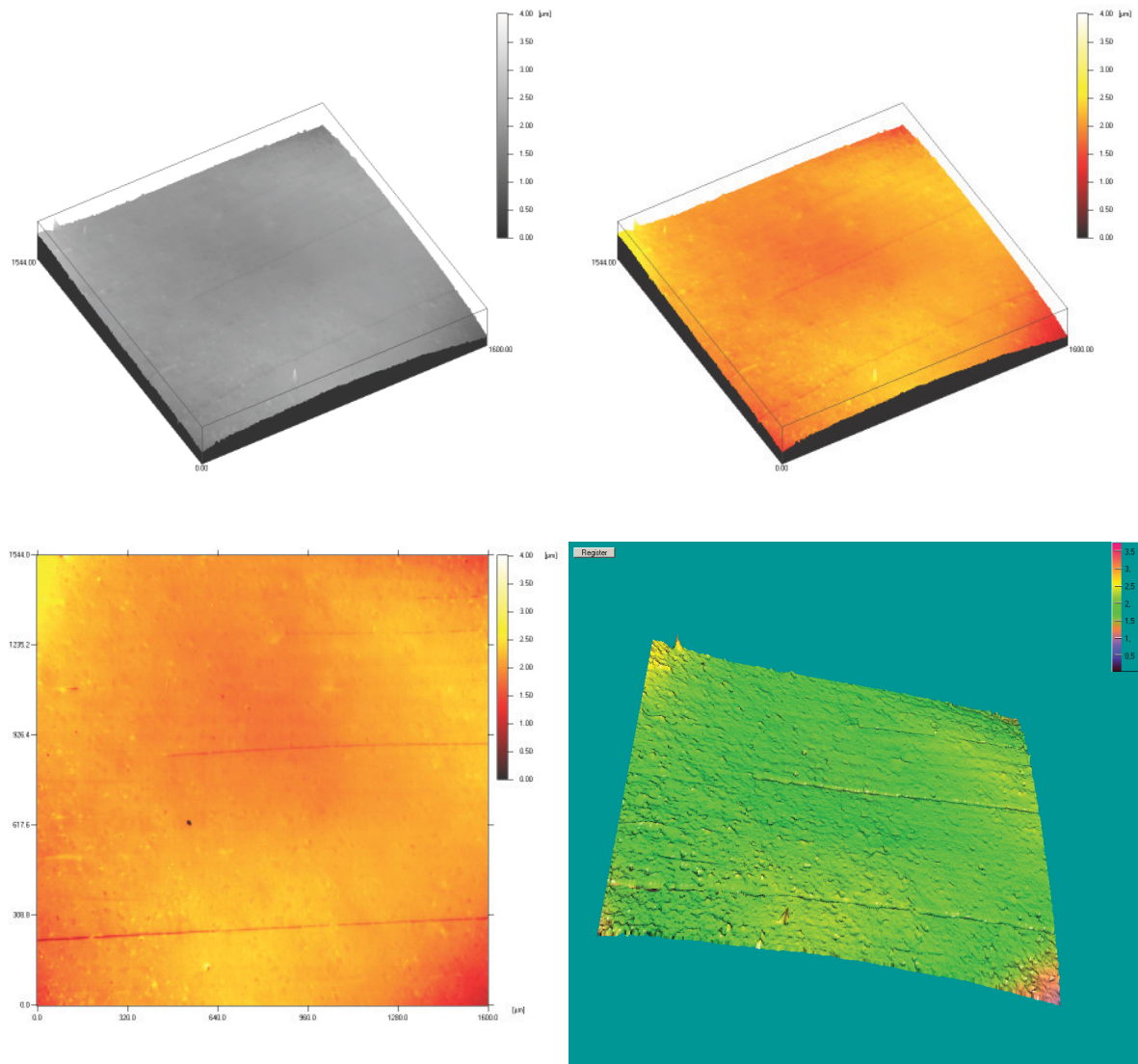




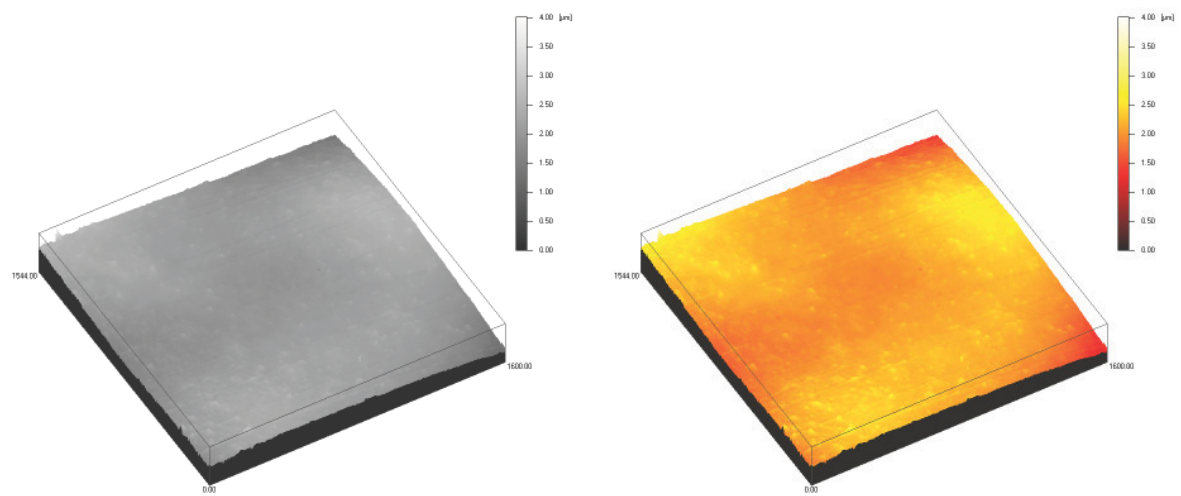
SiOx20-R2

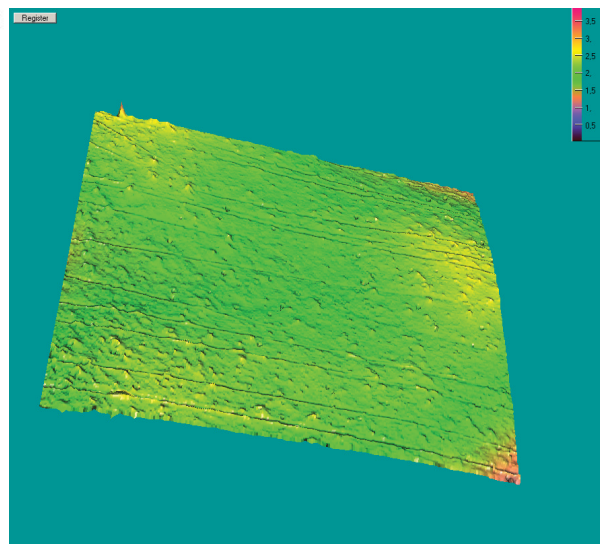
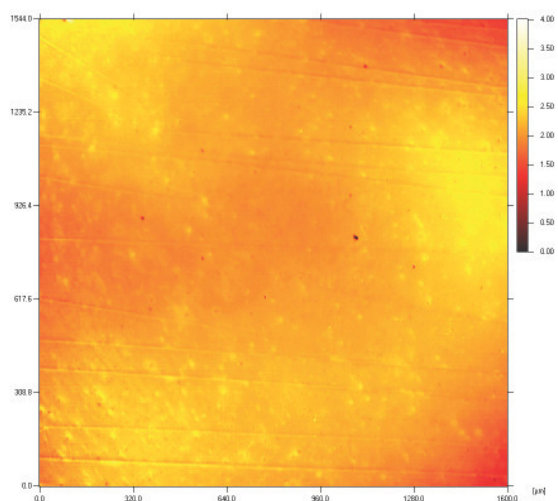


SiOx20-R3

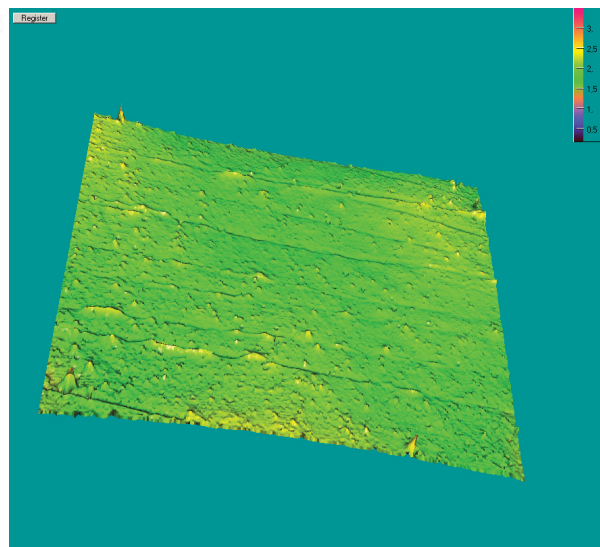
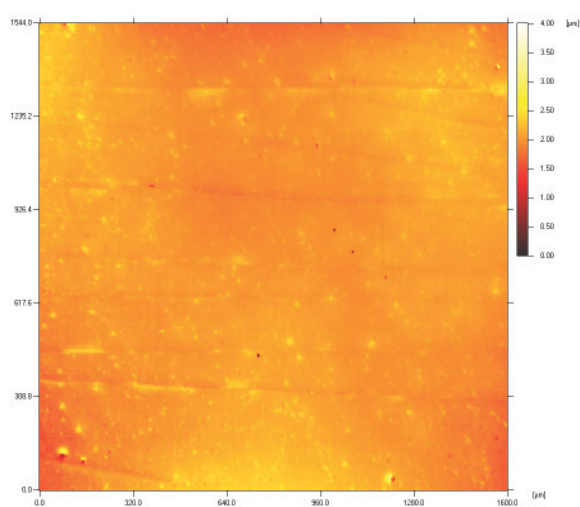
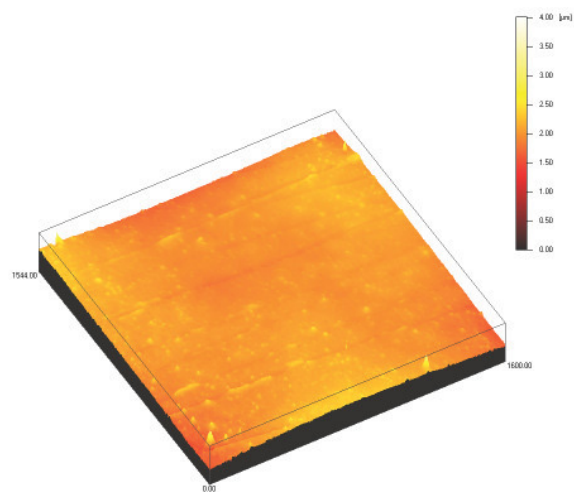
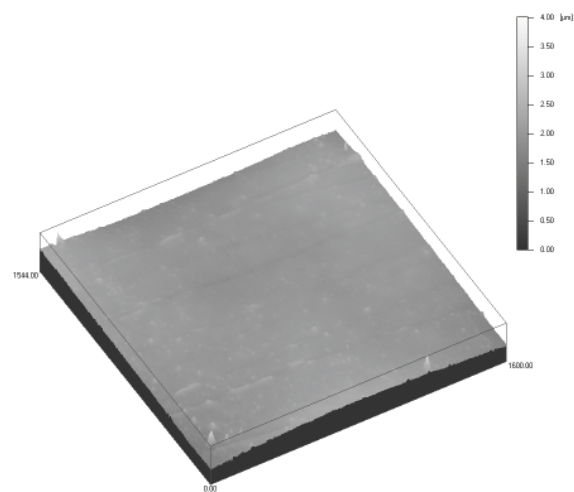


SiOx20-R4

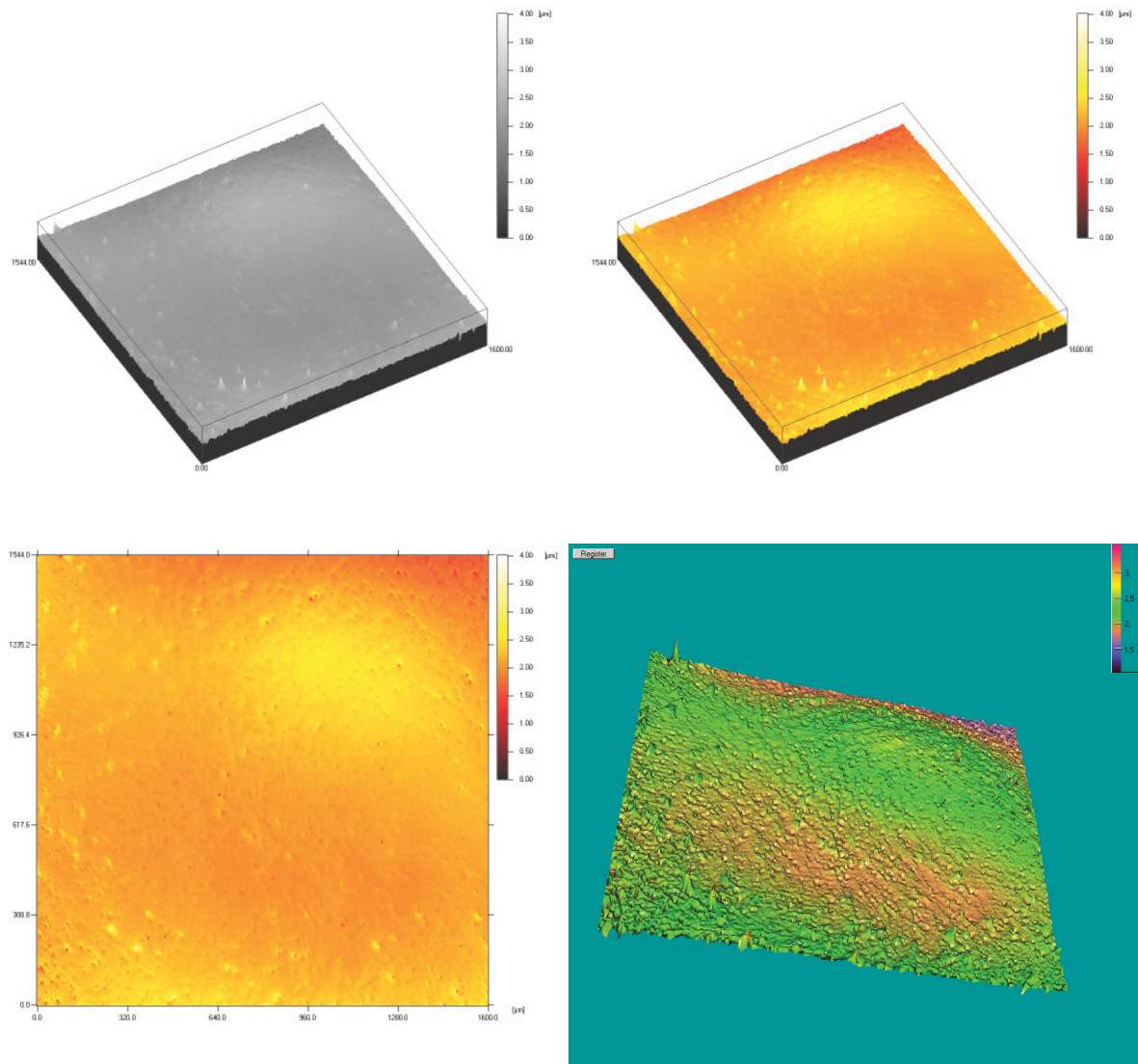




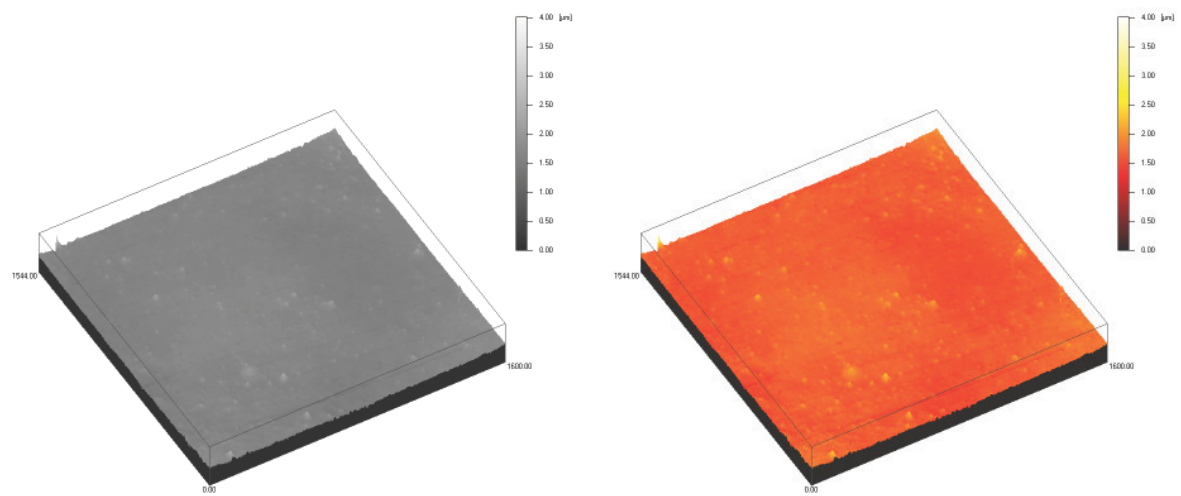
SiOx20-R5

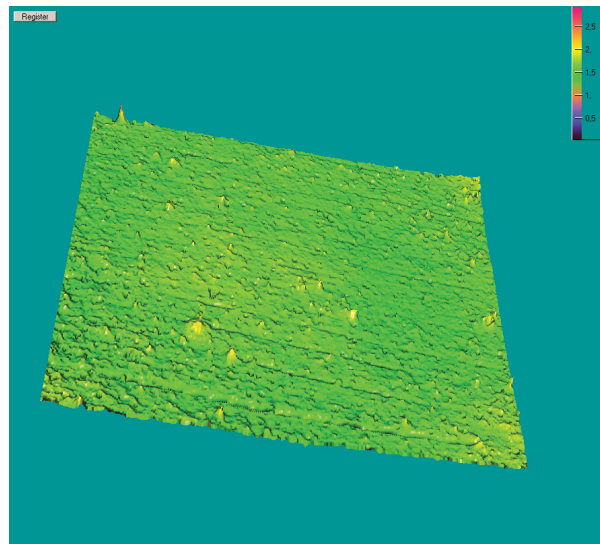
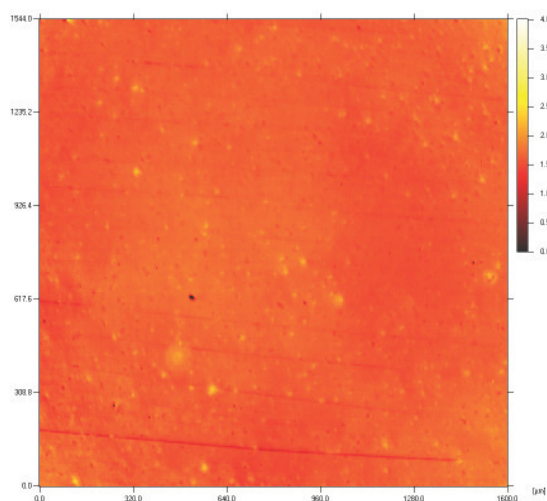


SiOx20-R6

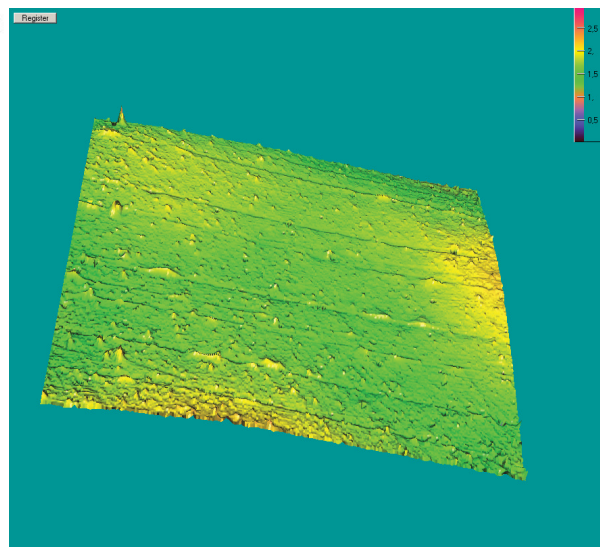
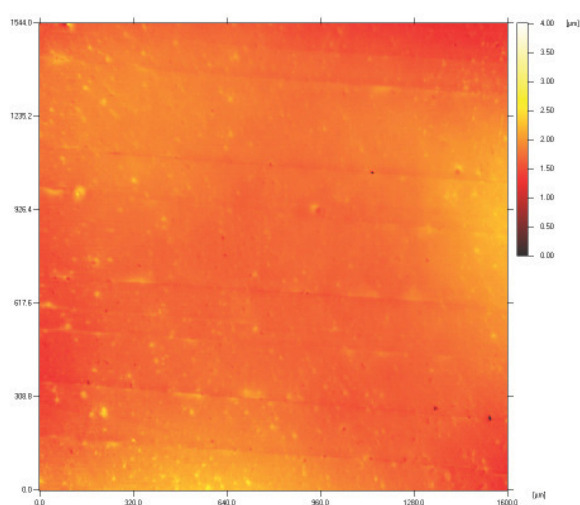
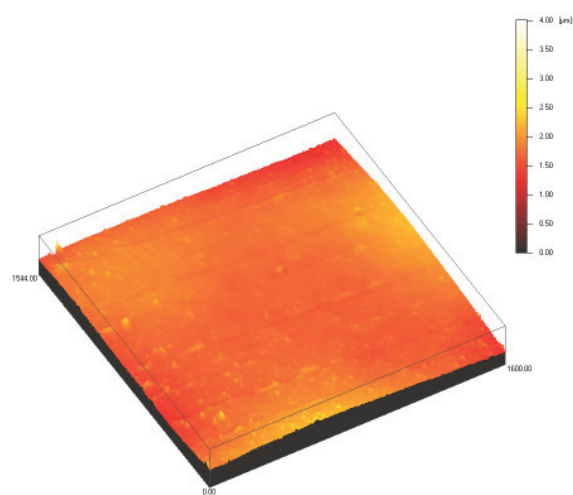
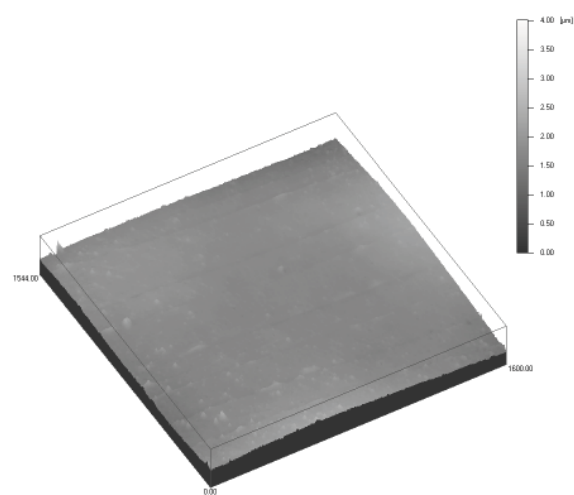


SiOx20-R7

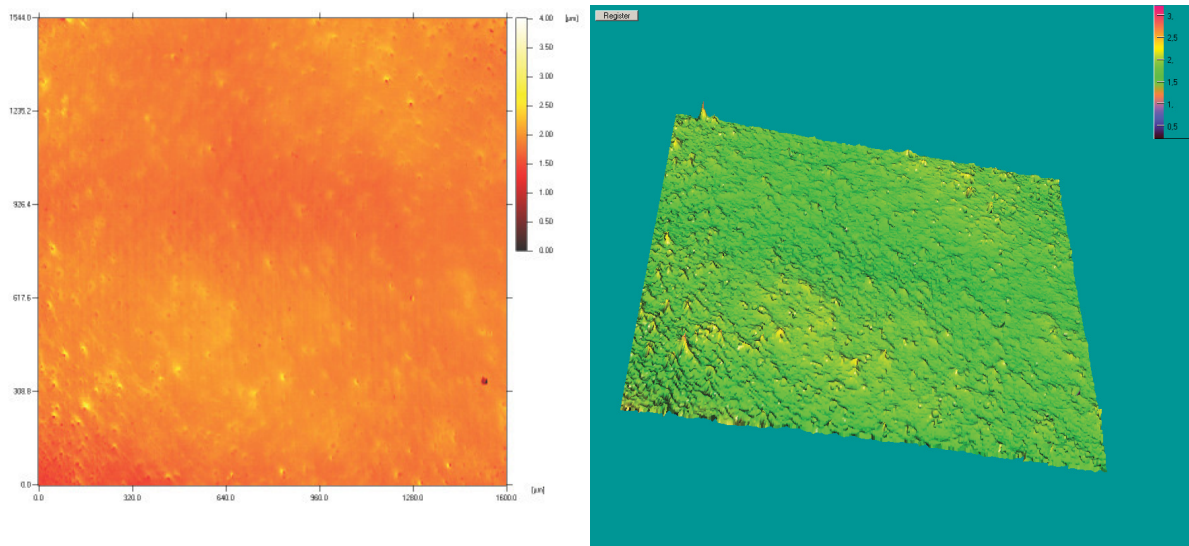
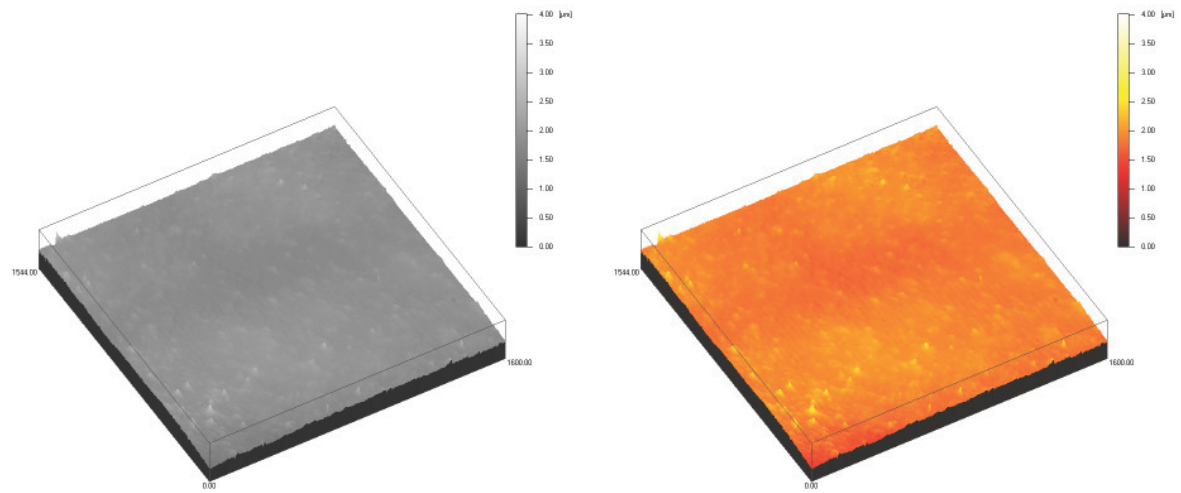




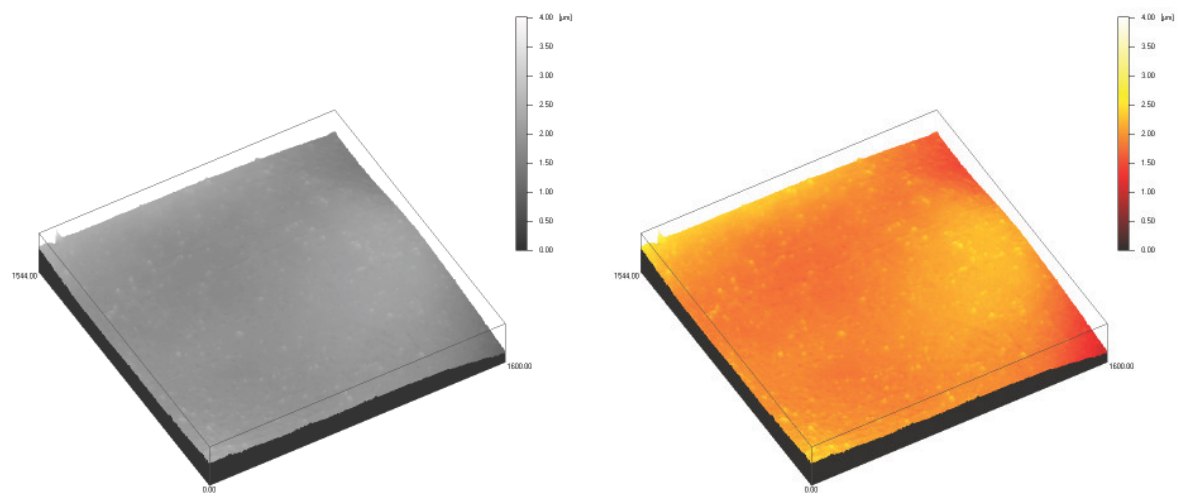
SiOx20-R8

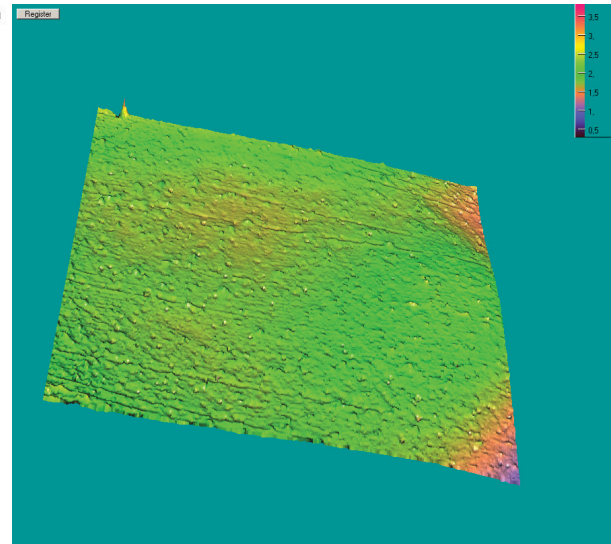
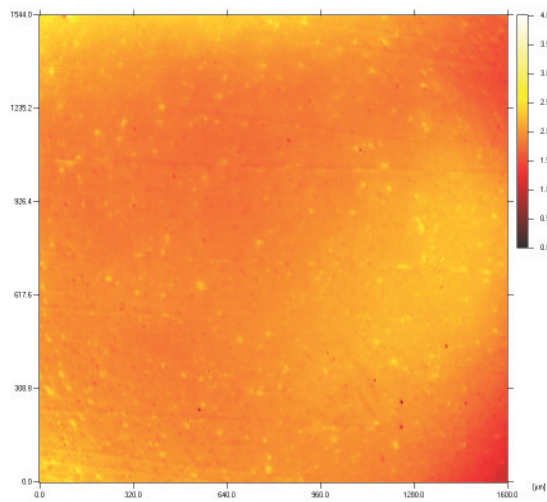


SiOx20-R9



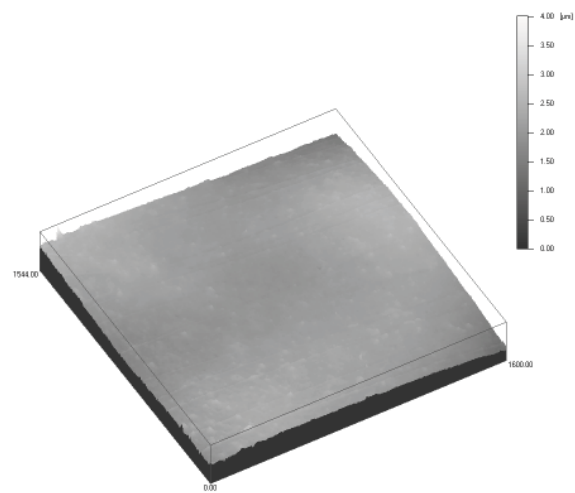
SiOx20-R10



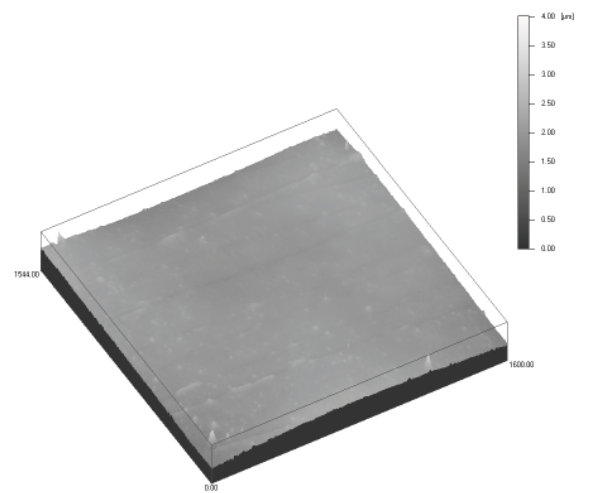


Vergleiche/Gegenüberstellungen

SiOx20-R4

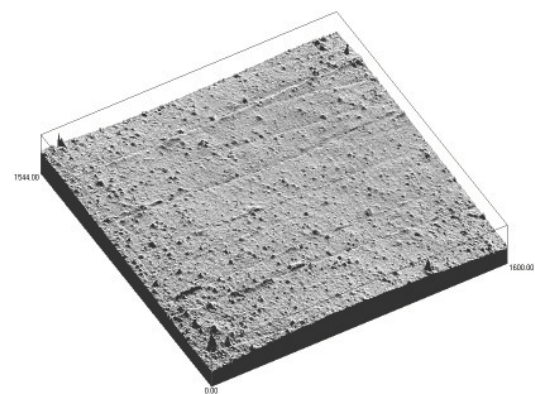
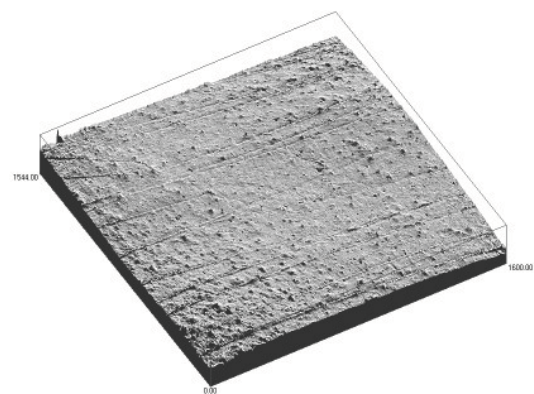


SiOx20-R5

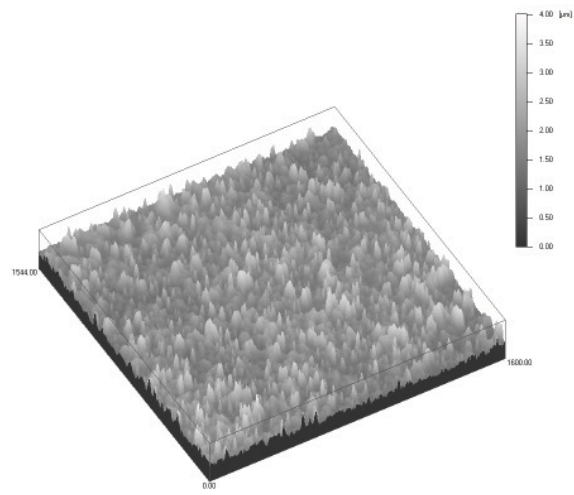


Photorealtic Shading

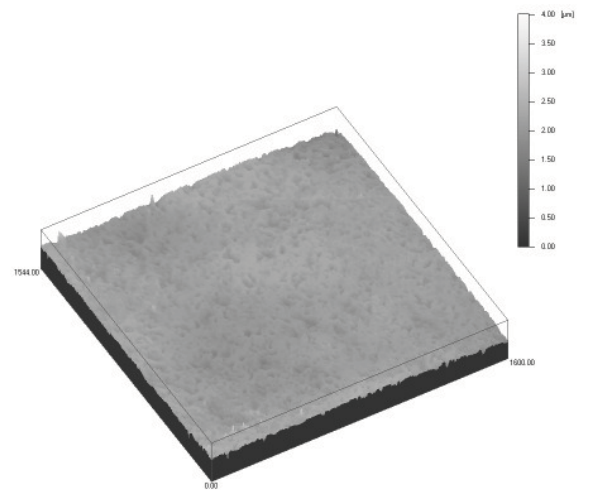
Photorealtic Shading



SiOx20-R1

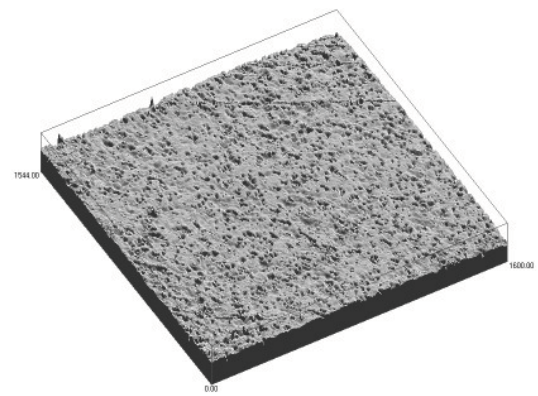
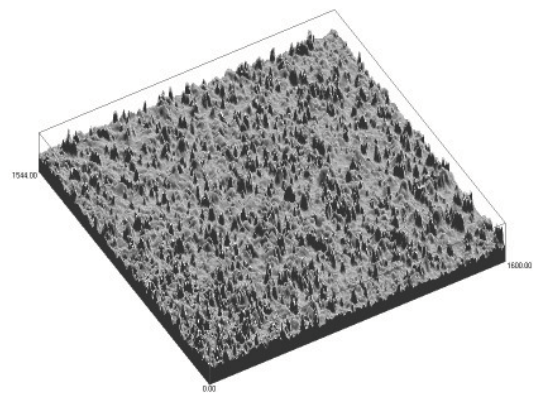


SiOx20-R2

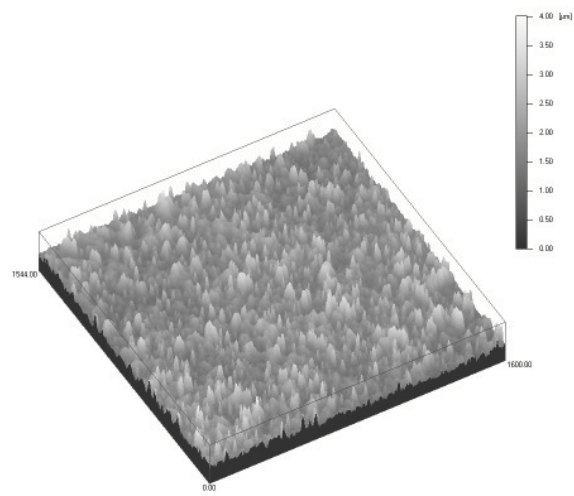


Photorealistic Shading

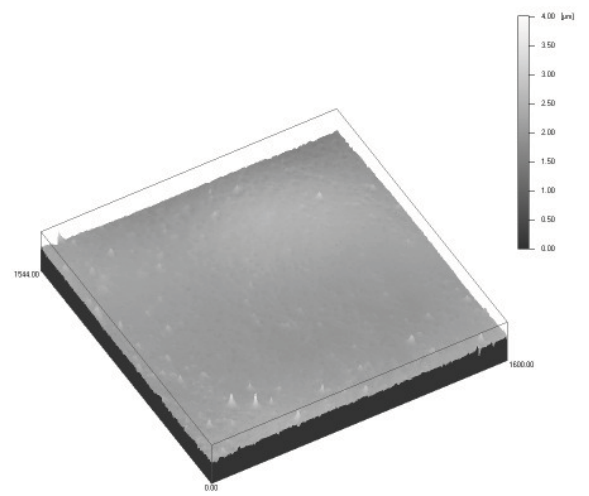
Photorealistic Shading



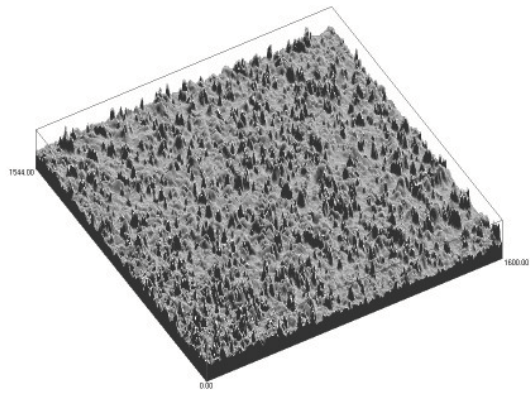
SiOx20-R1



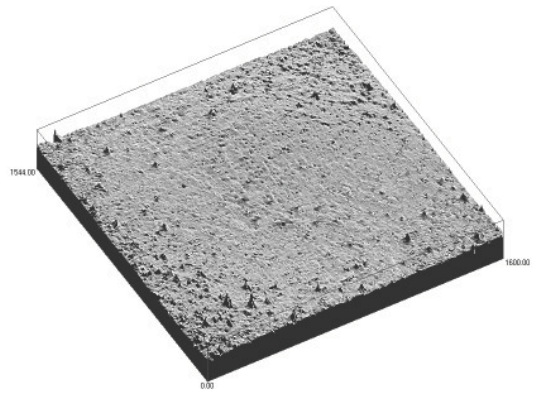
SiOx20-R6



Photorealistic Shading

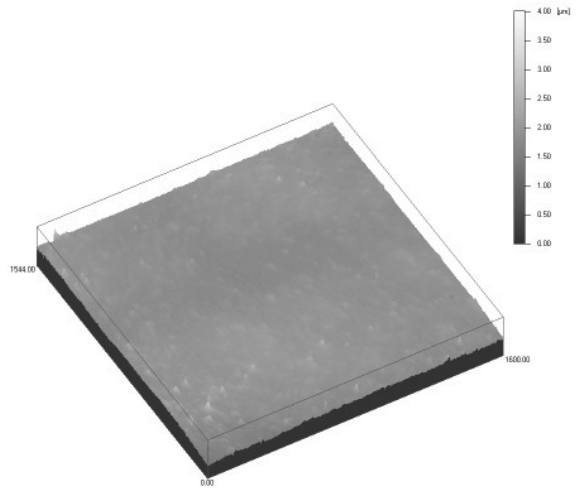
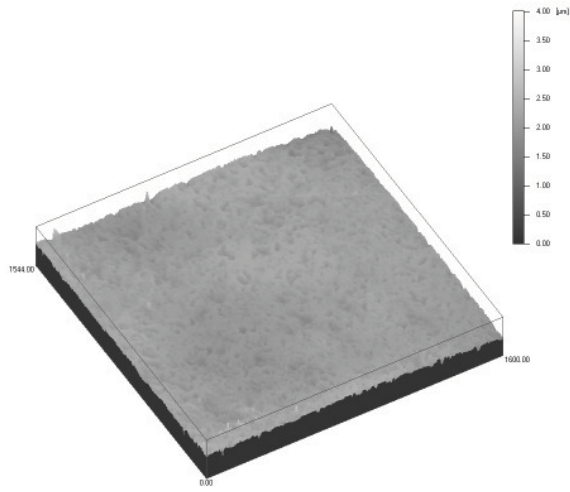


Photorealistic Shading

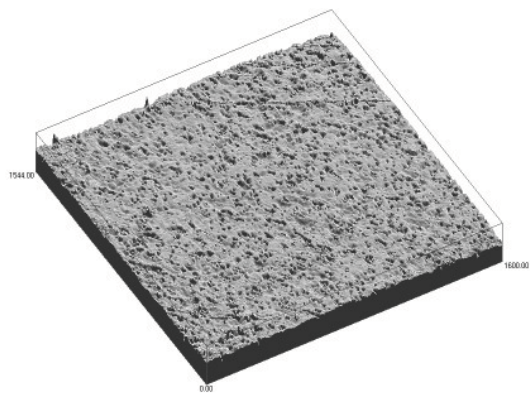


SiOx20-R2

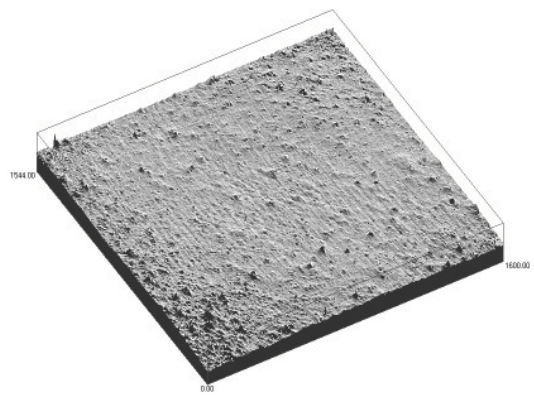
SiOx20-R9



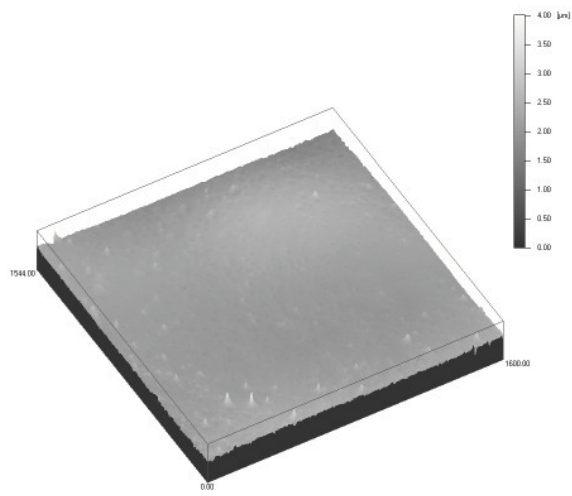
Photorealistic Shading



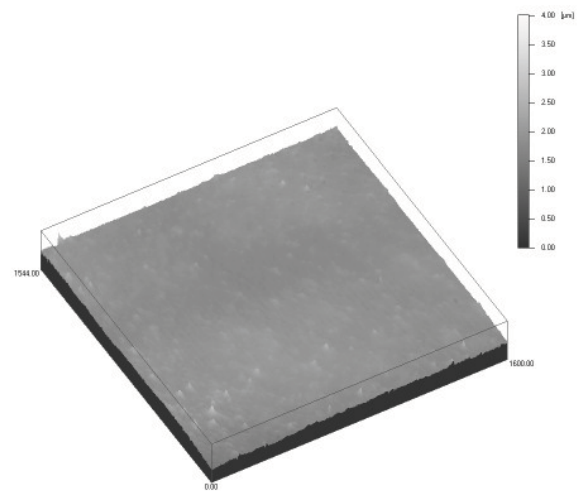
Photorealistic Shading



SiOx20-R6

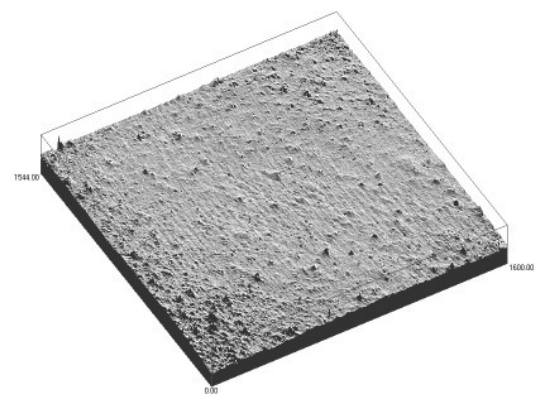
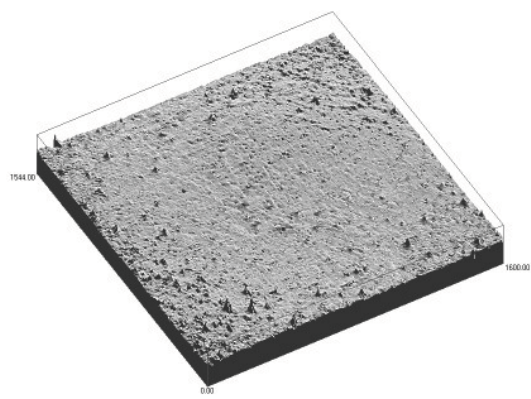


SiOx20-R9

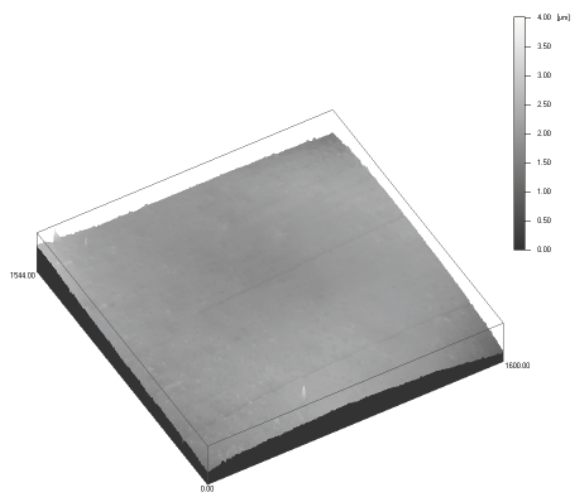


Photoreactive Shading

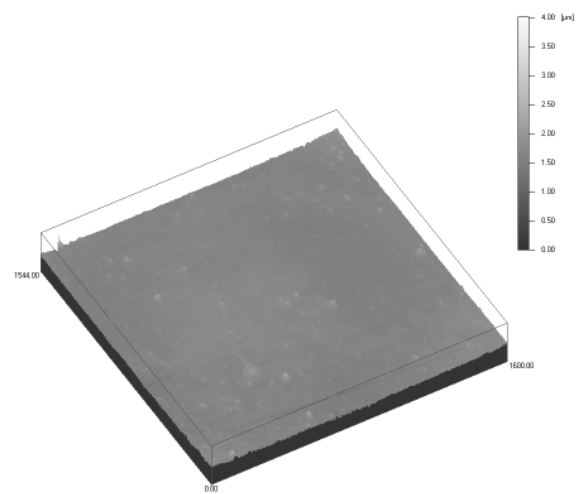
Photoreactive Shading



SiOx20-R3

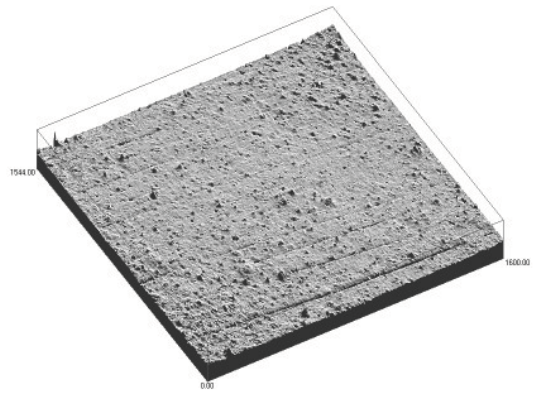


SiOx20-R7



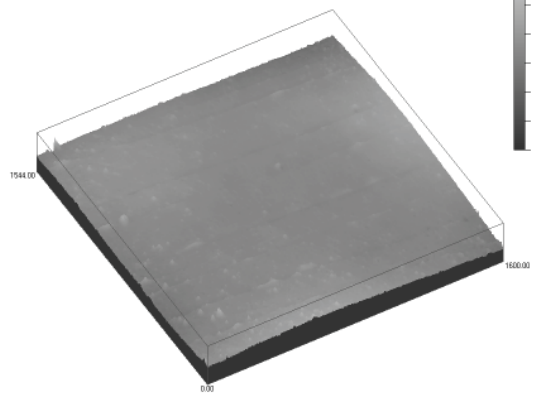
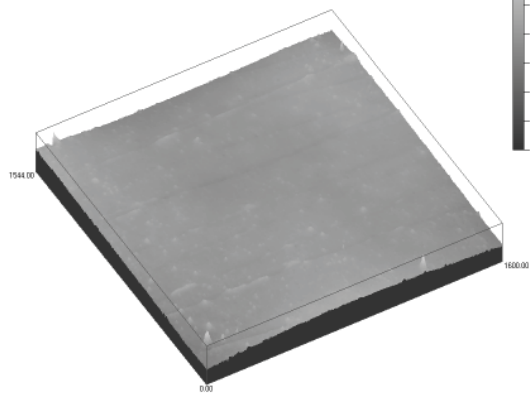
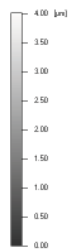
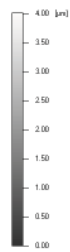
Photoresist Shading

Photoresist Shading



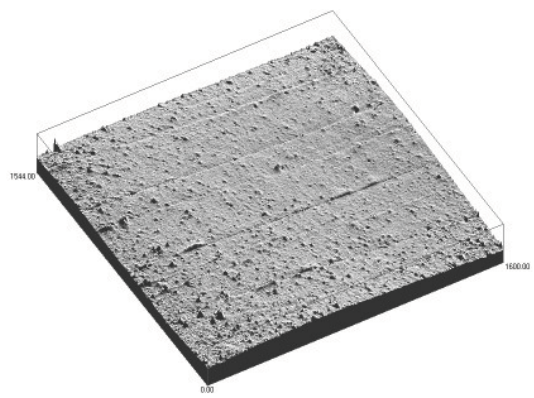
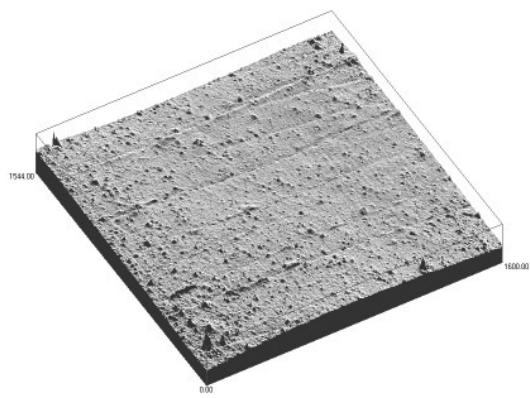
SiOx20-R5

SiOx20-R8

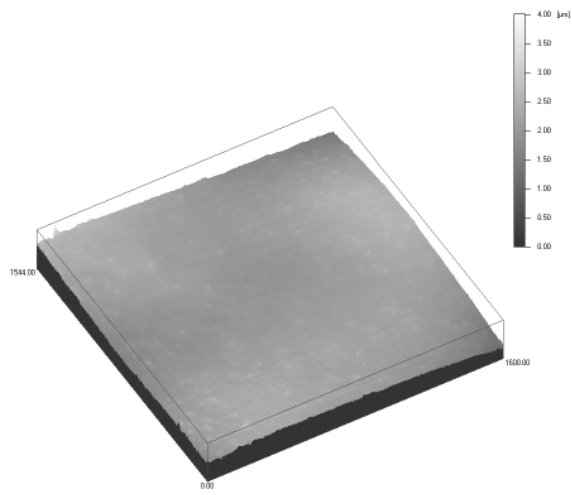


Photoresist Shading

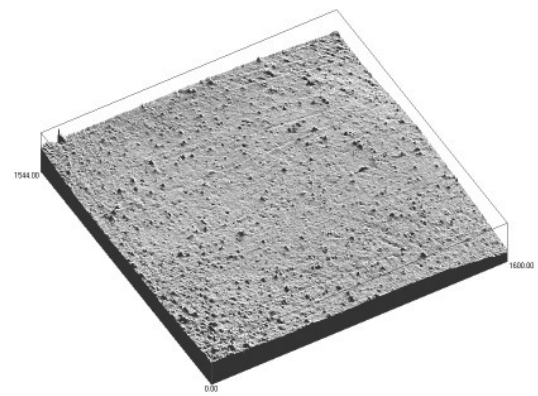
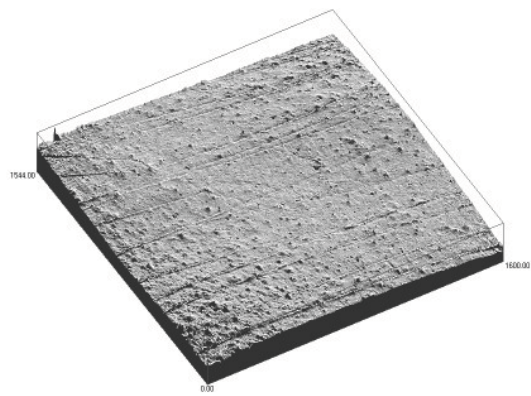
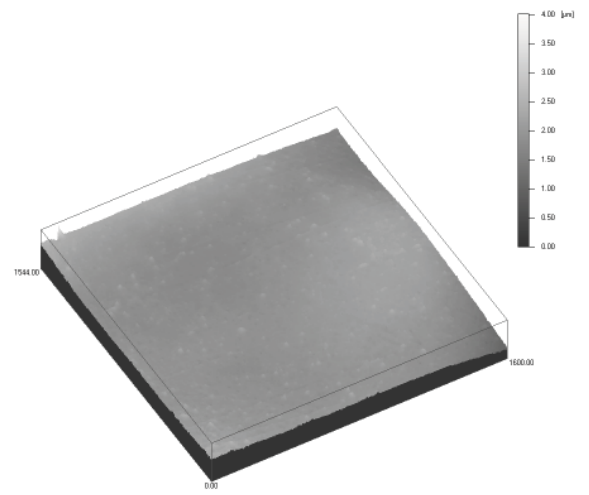
Photoresist Shading



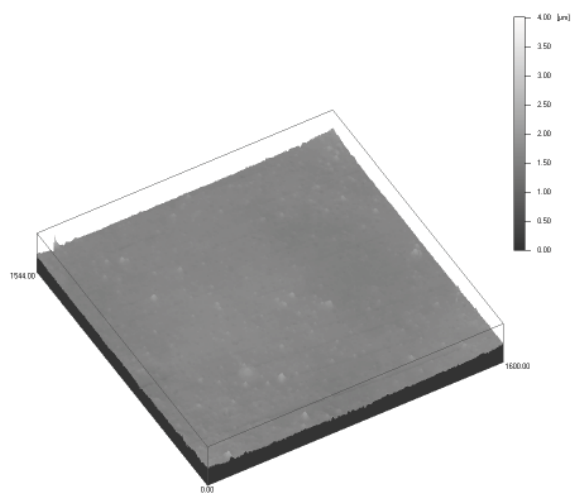
SiOx20-R4



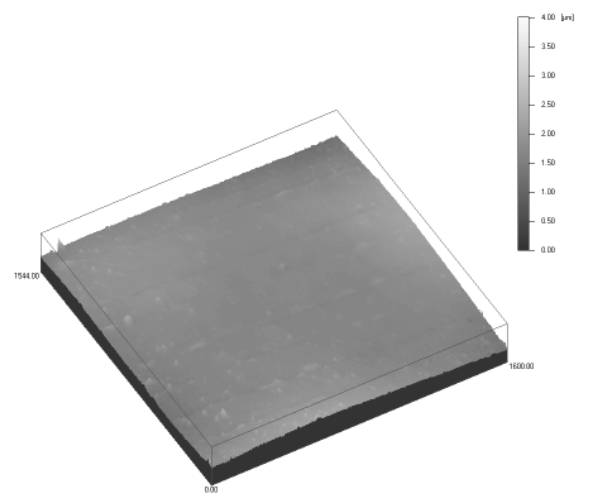
SiOx20-R10

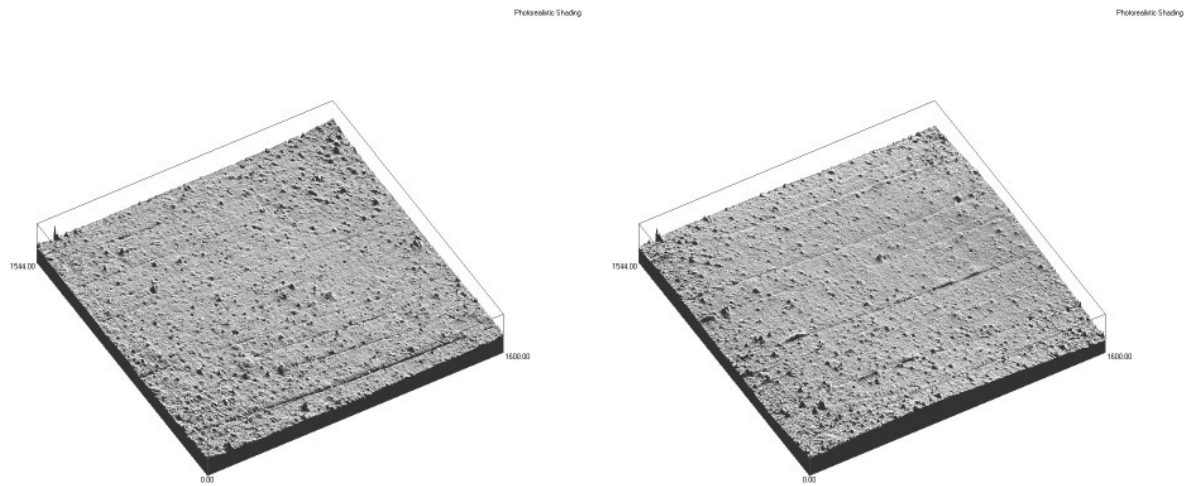


SiOx20-R7



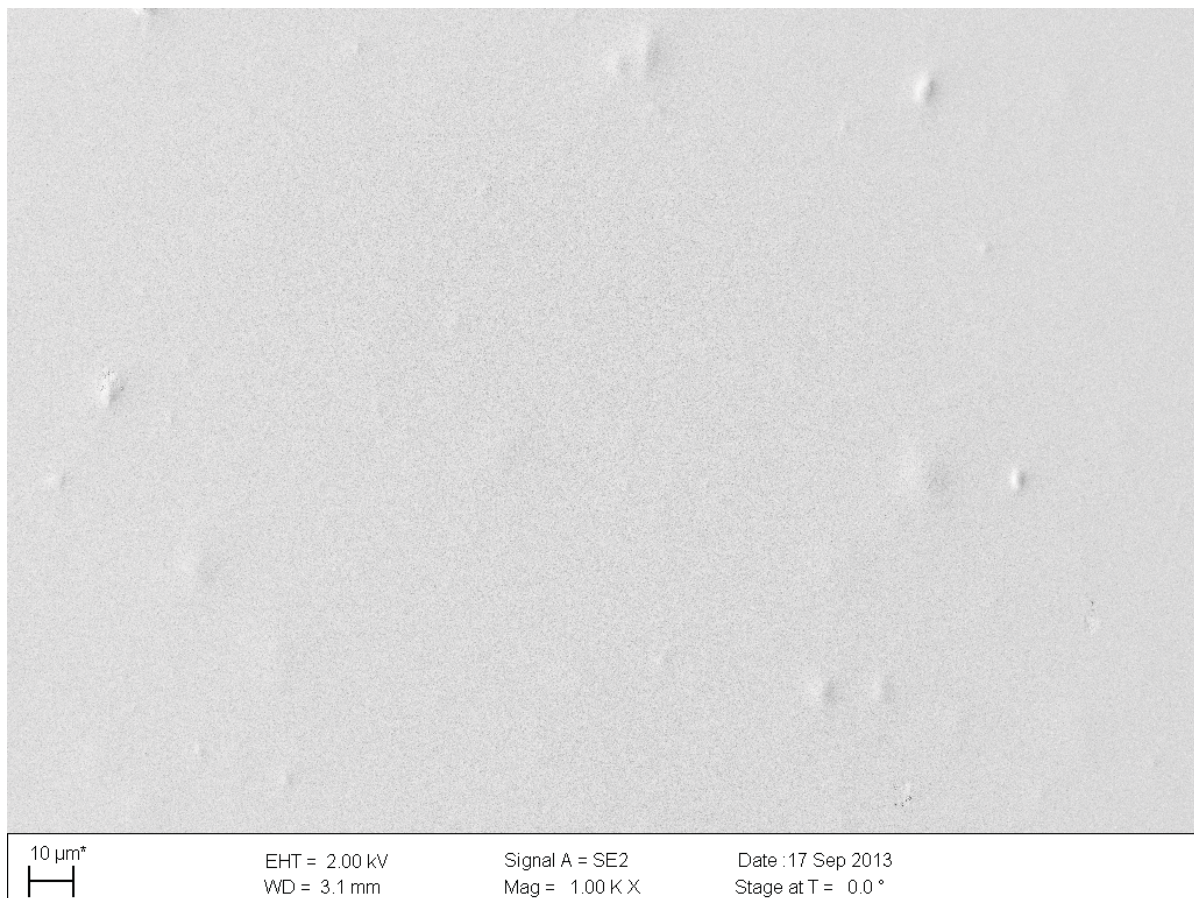
SiOx20-R8

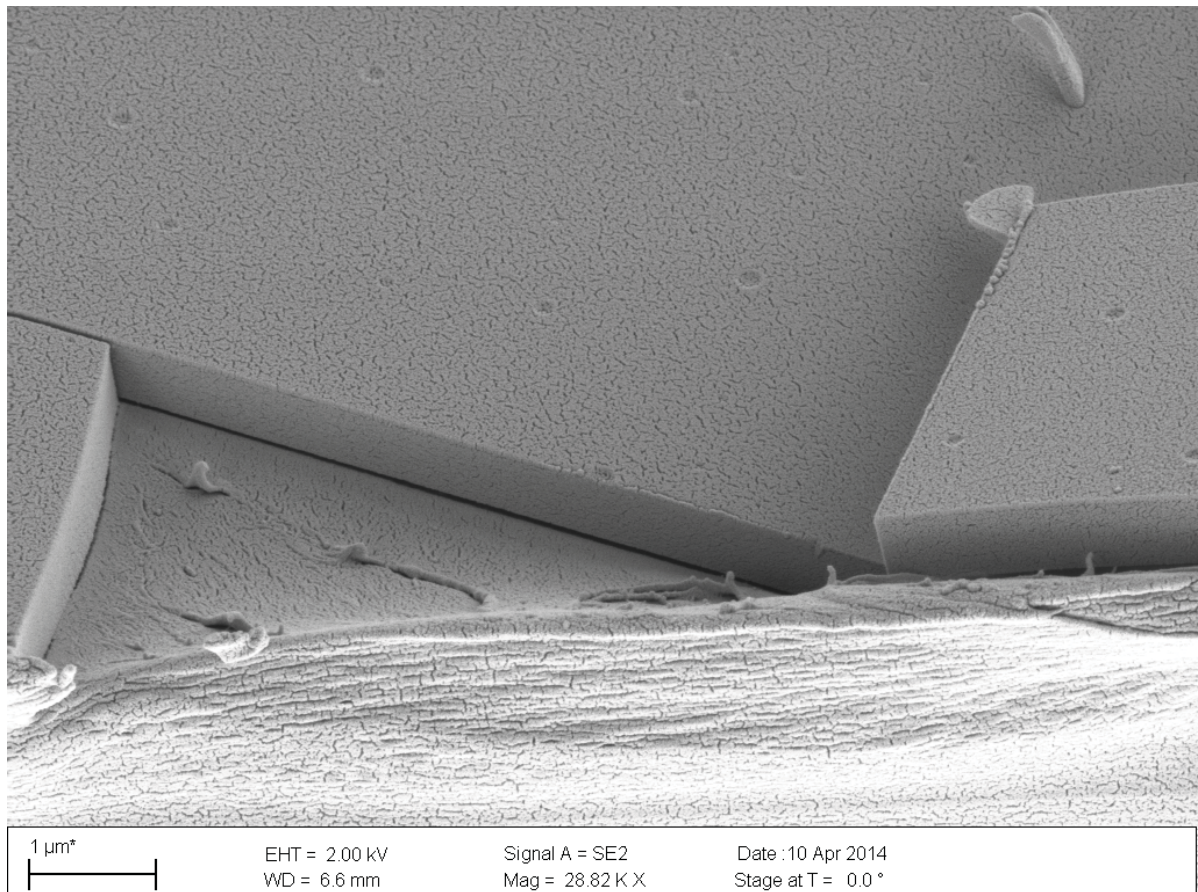


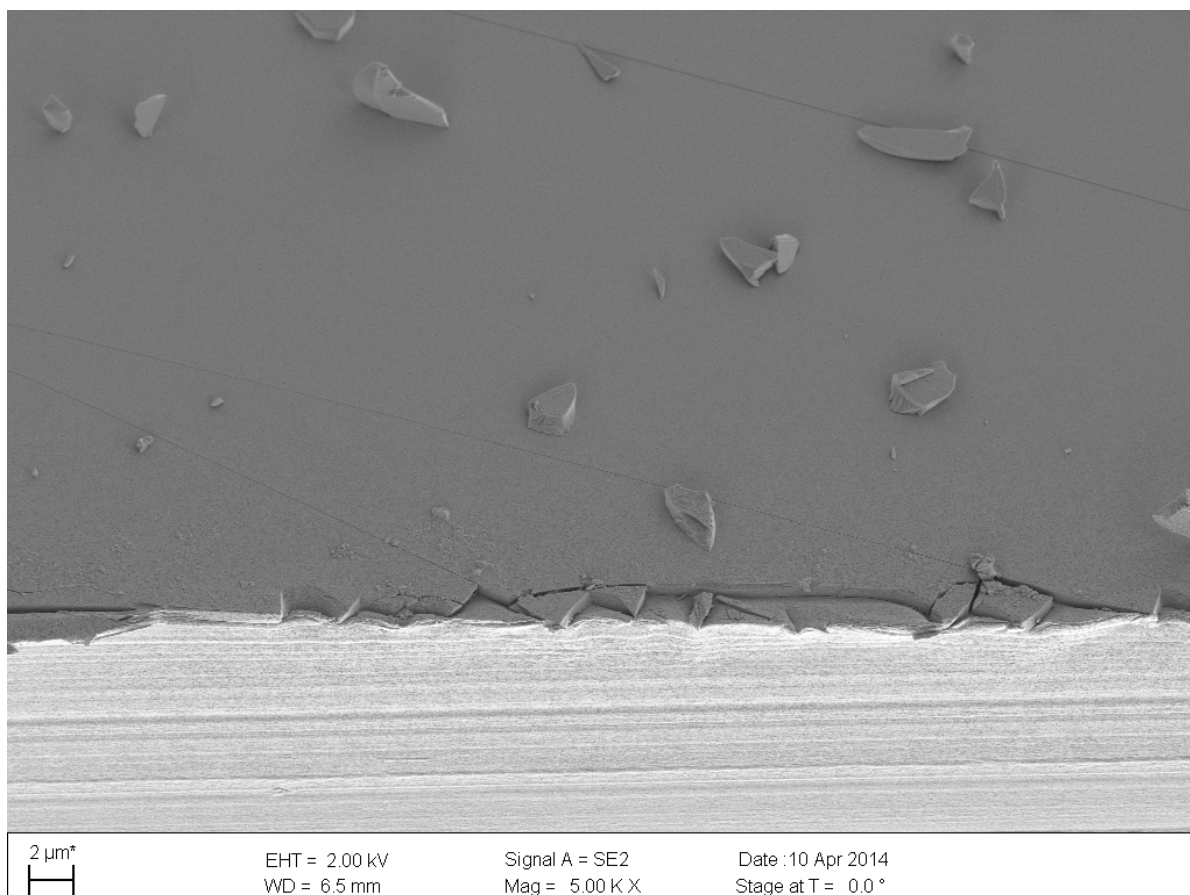


A13) REM-Bilder zu R2R-Proben (s. Tab. 2.6)

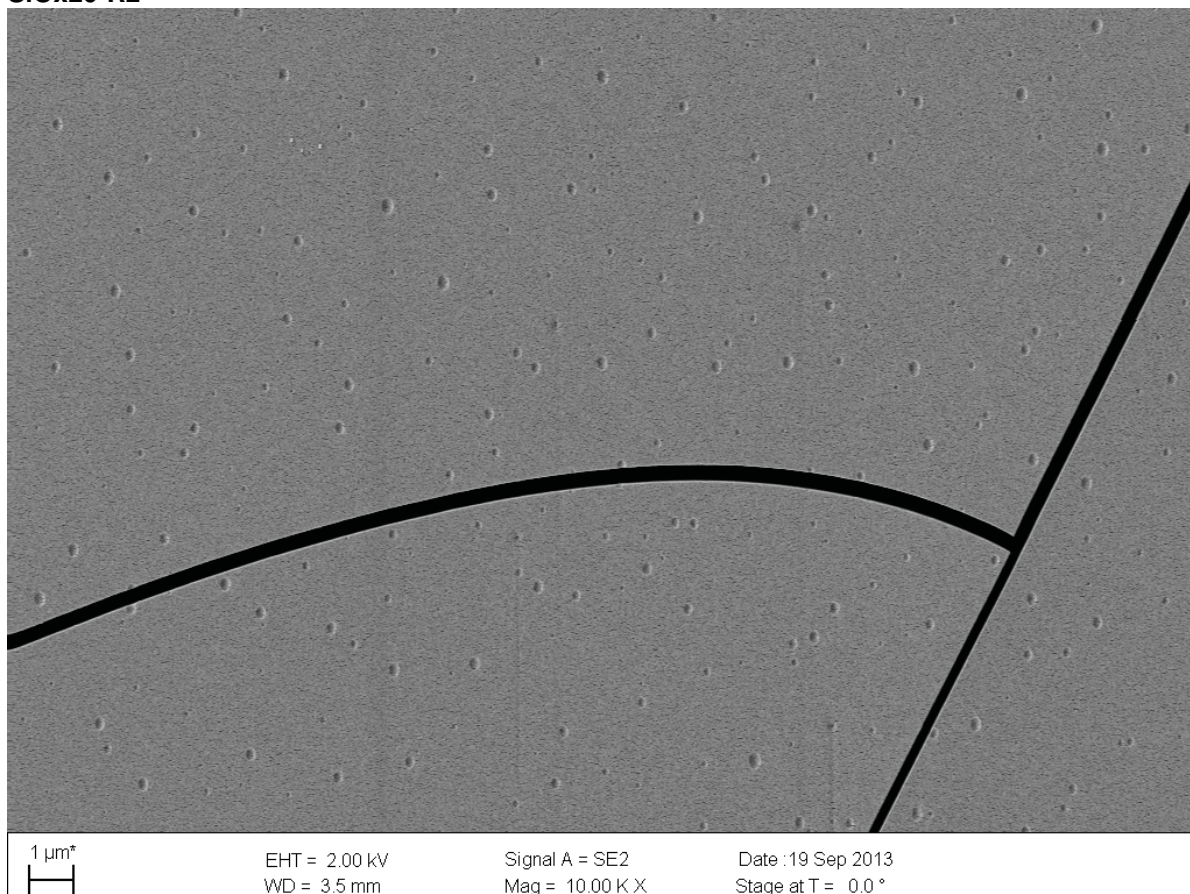
SiOx20-R1

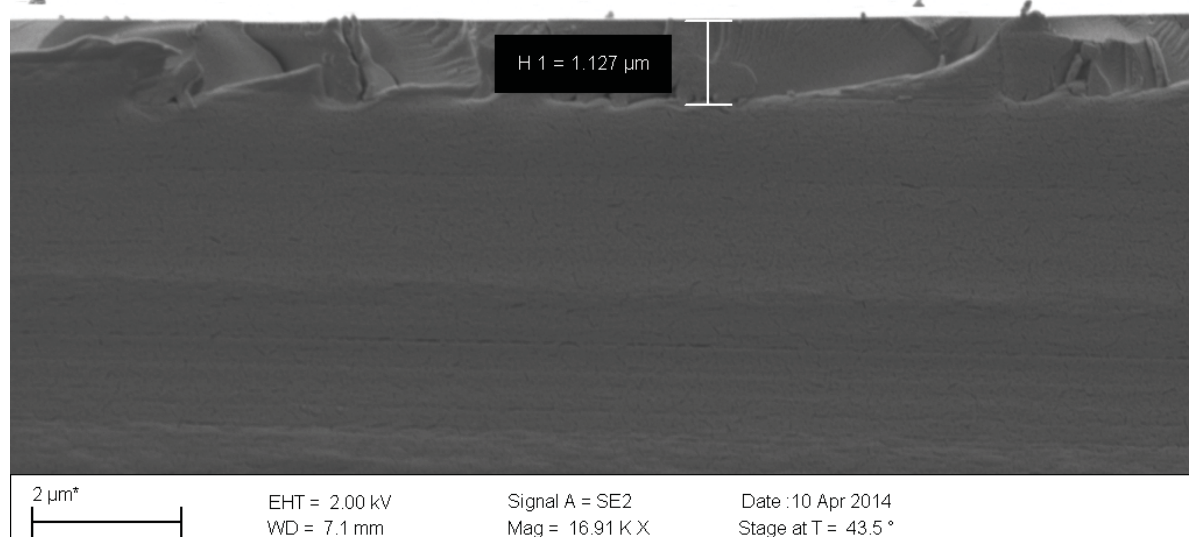
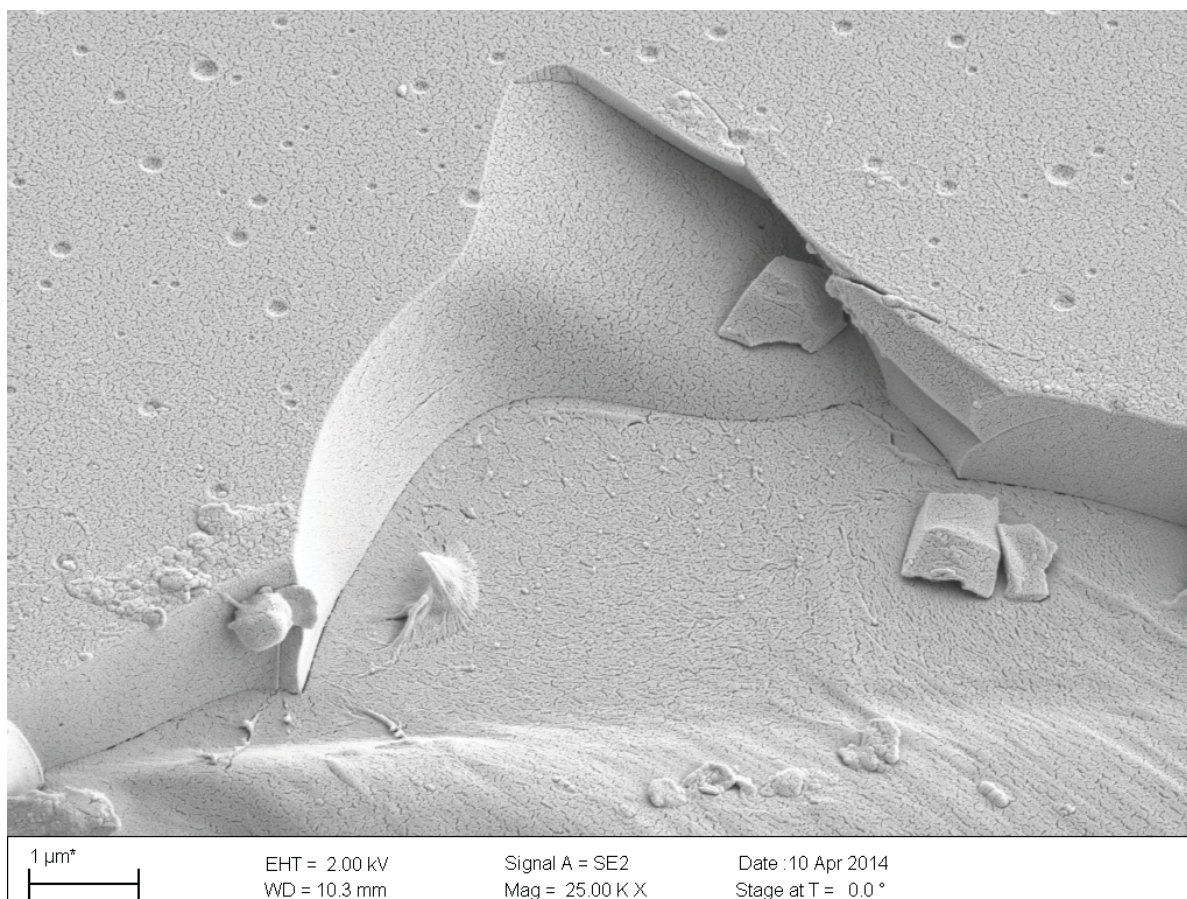




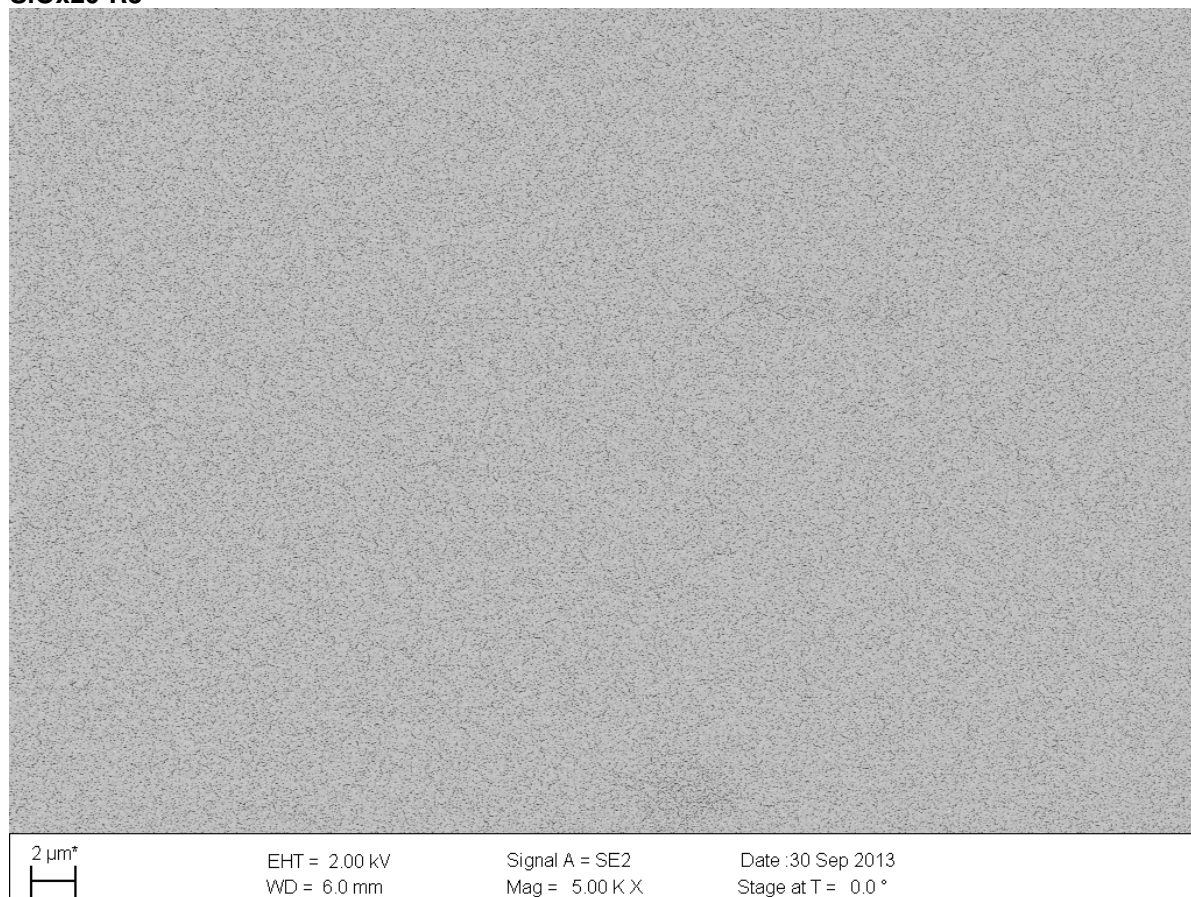


SiOx20-R2

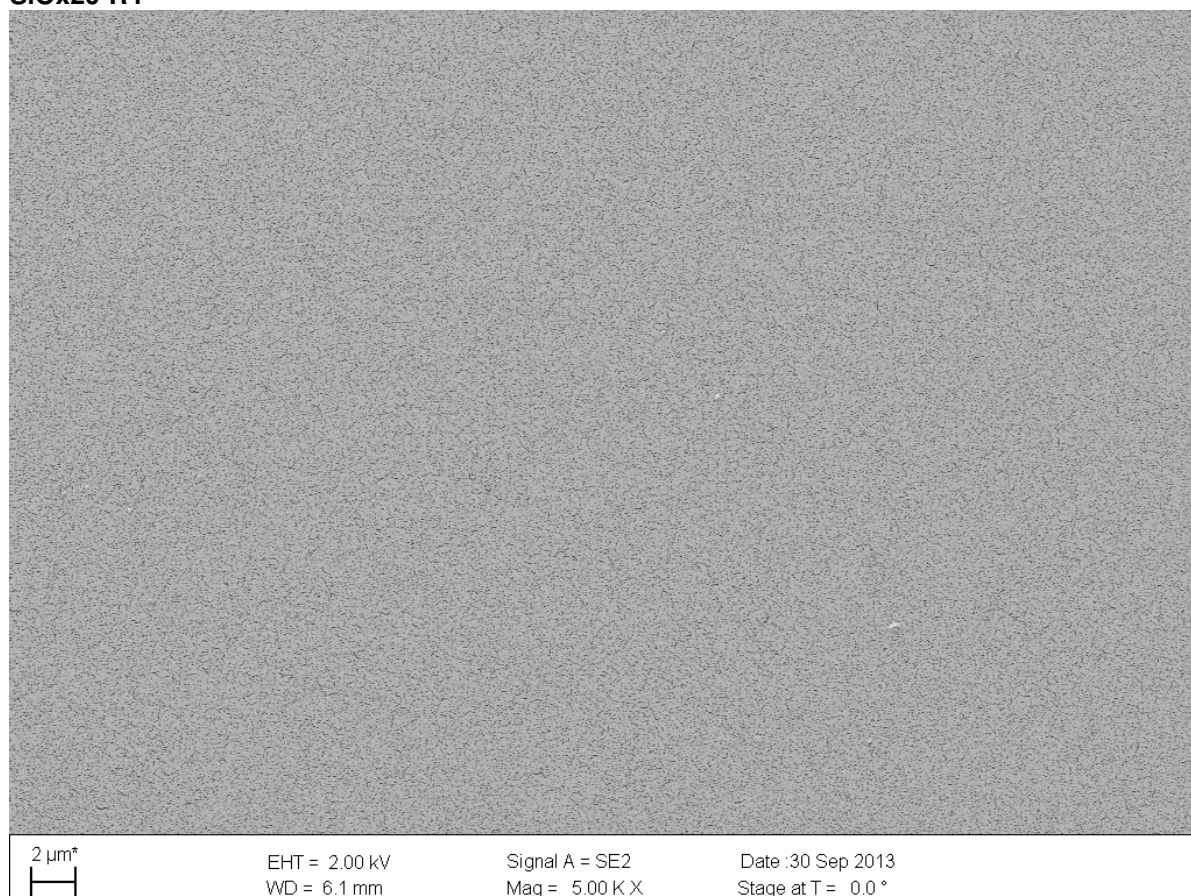




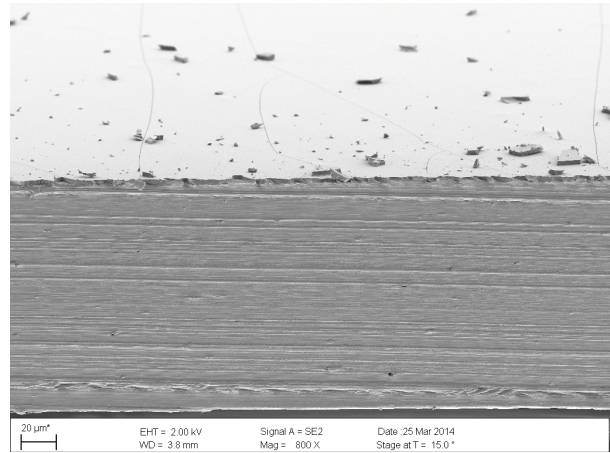
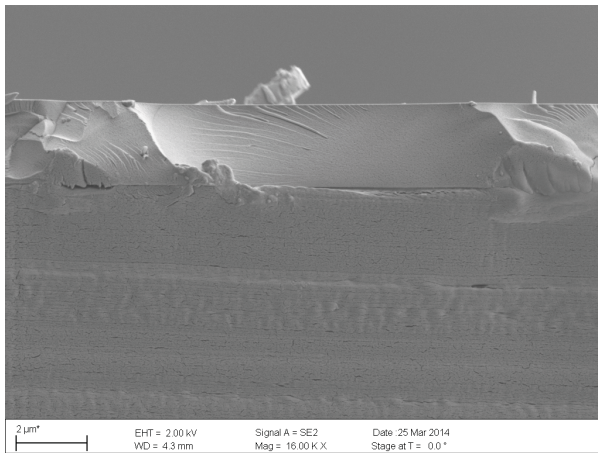
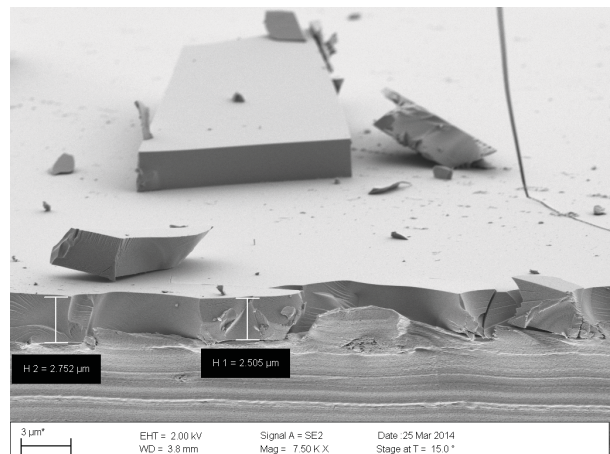
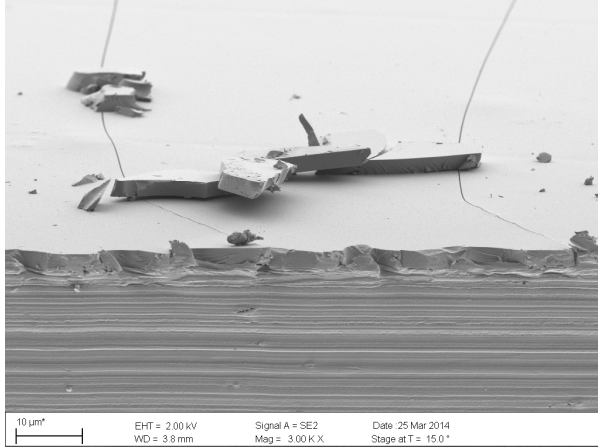
SiOx20-R3



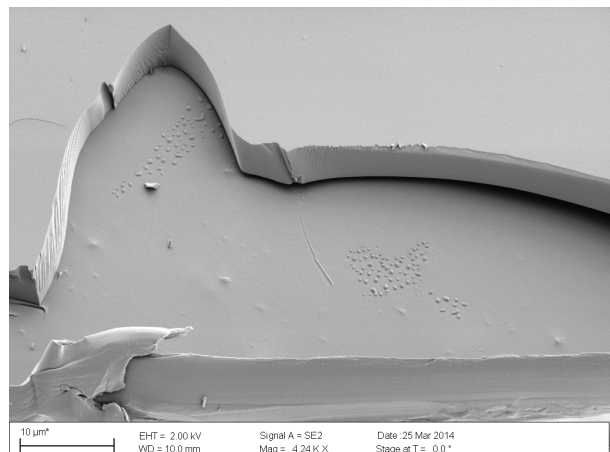
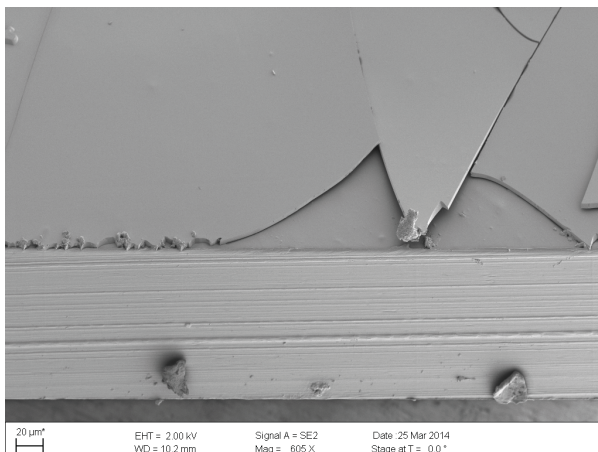
SiOx20-R4



SiOx20-R6: (2x PHPS 600+1000 nm theoretisch):

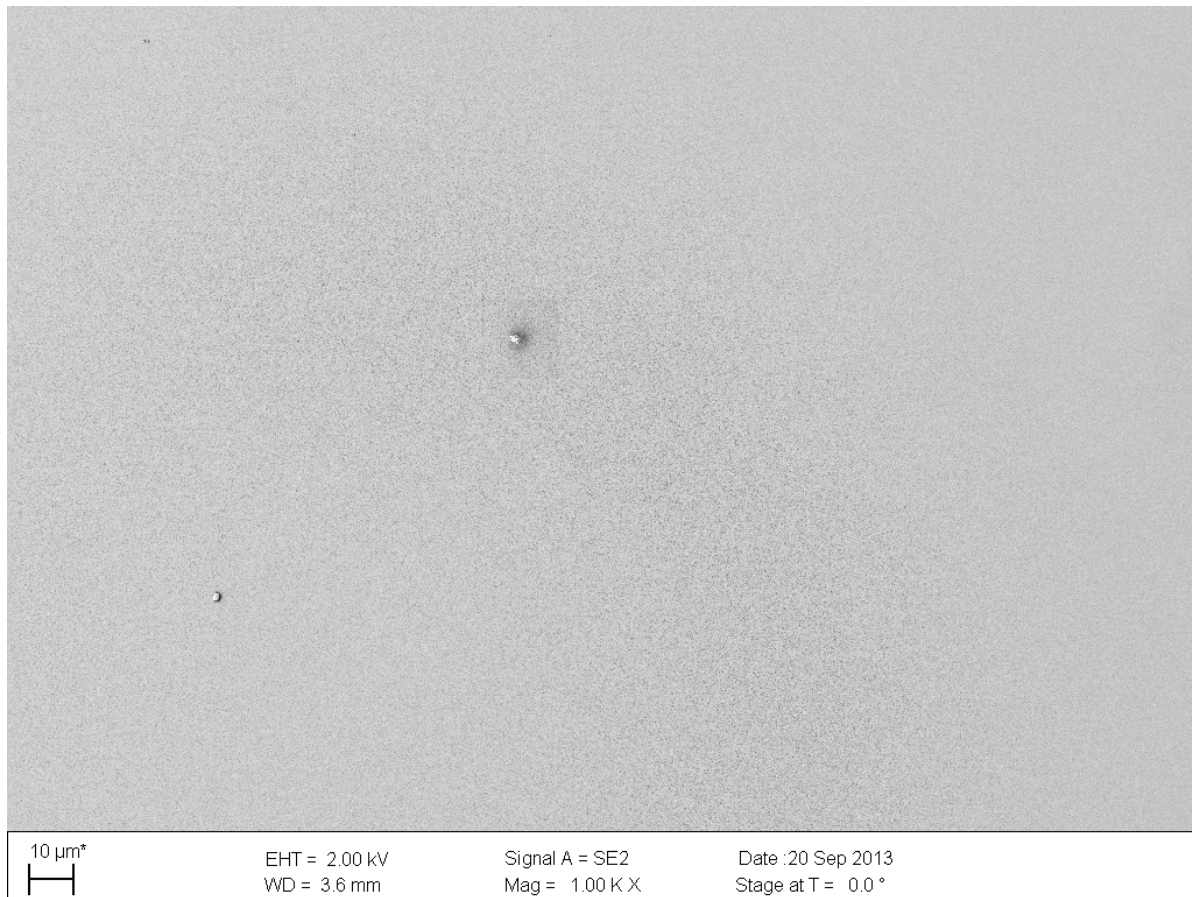


SiOx20-R9: (2x PHPS 1000+1000 nm theoretisch):

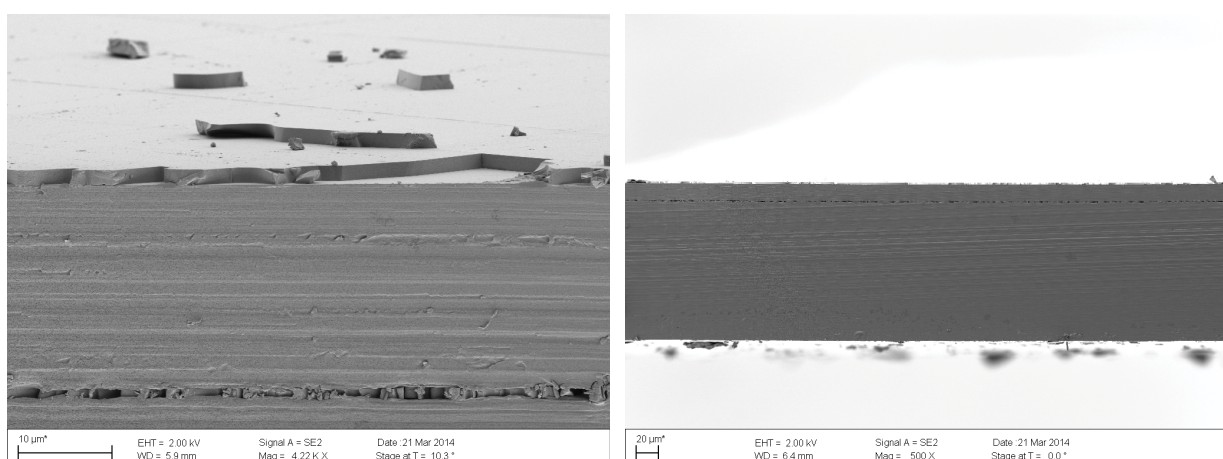


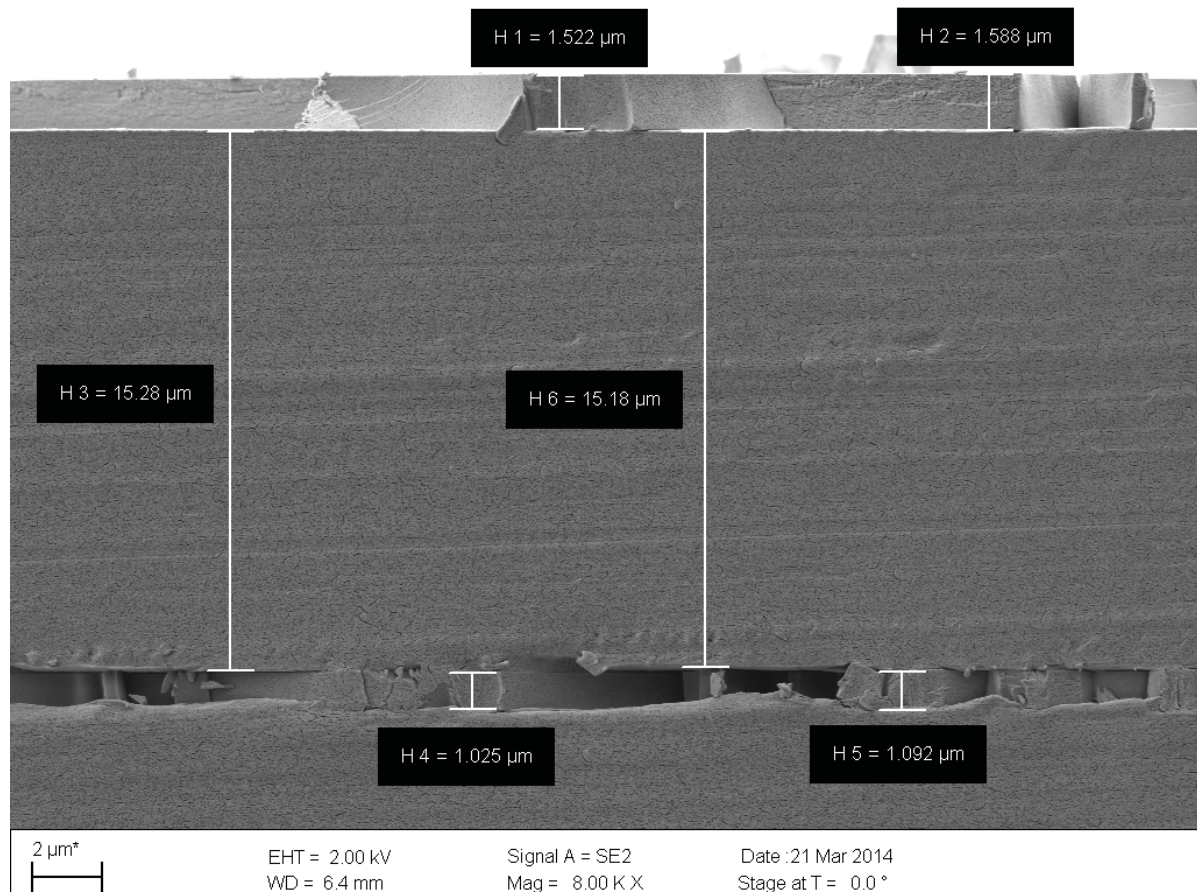
Fazit: zweifach PHPS – keine Trennlinie/Phasengrenze

SiOx20-R7: 3-fach-Beschichtung SiOx – 2281 – SiOx



SiOx20-R8: 3fach-Beschichtung SiOx – 2281 – SiOx





A14) Auszug aus Messbericht OTR/WVTR *Fa. Mecadi* zu R2R-beschichteten Mustern (s. Tab. 2.6)

Wasserpermeation bei 23 °C und 80 % rH

Tabelle 3: Wasserdampfdurchlässigkeit (WDD) bei $22,5 \pm 0,5$ °C und 79 ± 4 % relative Feuchte gegen 0 % relative Feuchte (Run 1)

Material	Musternummer	$\Delta m \text{ t}^{-1}$	P-Rate	*P-Rate	*P-Koeffizient
		g d^{-1}	$\text{g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$	$\text{g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$	$\text{g mm m}^{-2} \text{ d}^{-1}$
PPSeII1	131114-104	5,76E-03	1,270	0,908	0,088
SiOx20-R1	131114-114	6,44E-03	1,420	1,058	0,136
SiOx20-R2	131114-116	6,44E-03	1,420	1,058	0,134
SiOx20-R6	131114-120	3,69E-03	0,813	0,452	0,059
SiOx20-R7	131114-122	4,07E-03	0,897	0,536	0,076
SiOx20-R8	131114-124	3,80E-03	1,935	1,100	0,166
SiOx20-R9	131114-126	3,93E-03	0,866	0,505	0,067
SiOx20-R10	131114-128	3,74E-03	0,824	0,463	0,064
SiOx20-R1/PA	131114-130	6,30E-03	1,389	1,027	0,163
SiOx20-R7/PA	131114-132	4,62E-03	1,018	0,657	0,104
Blind		1,64E-03	3,62E-01		

* Werte jeweils um den Blindwert der Verklebung korrigiert

Sauerstoffpermeation bei 23 °C

Tabelle 5: Sauerstoffpermeationsrate bei 23 °C und 50 % rH, für 100 % Sauerstoff (1 atm Partialdruckdifferenz), cm³ als cm³(STP)

Material	Musternummer	P-Rate	P-Koeffizient
		$\text{cm}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$	$\text{cm}^3 \text{ mm m}^{-2} \text{ d}^{-1}$
PPSell1	131114-103	< Nachweisgrenze	< Nachweisgrenze
SiOx20-R1	131114-113	0,086	0,011
SiOx20-R2	131114-115	3,807	0,438
SiOx20-R6	131114-119	0,173	0,022
SiOx20-R7	131114-121	< Nachweisgrenze	< Nachweisgrenze
SiOx20-R8	131114-123	0,403	0,057
SiOx20-R9	131114-125	0,341	0,046
SiOx20-R10	131114-127	< Nachweisgrenze	< Nachweisgrenze
SiOx20-R1/PA	131114-129	4,118	0,634
SiOx20-R7/PA	131114-131	1,035	0,097
SiOx20-R3	131114-117	< Nachweisgrenze	< Nachweisgrenze
SiOx20-R4	131114-118	< Nachweisgrenze	< Nachweisgrenze

A15) EDX-Mikrobereichsanalyse von SiOx20-R1

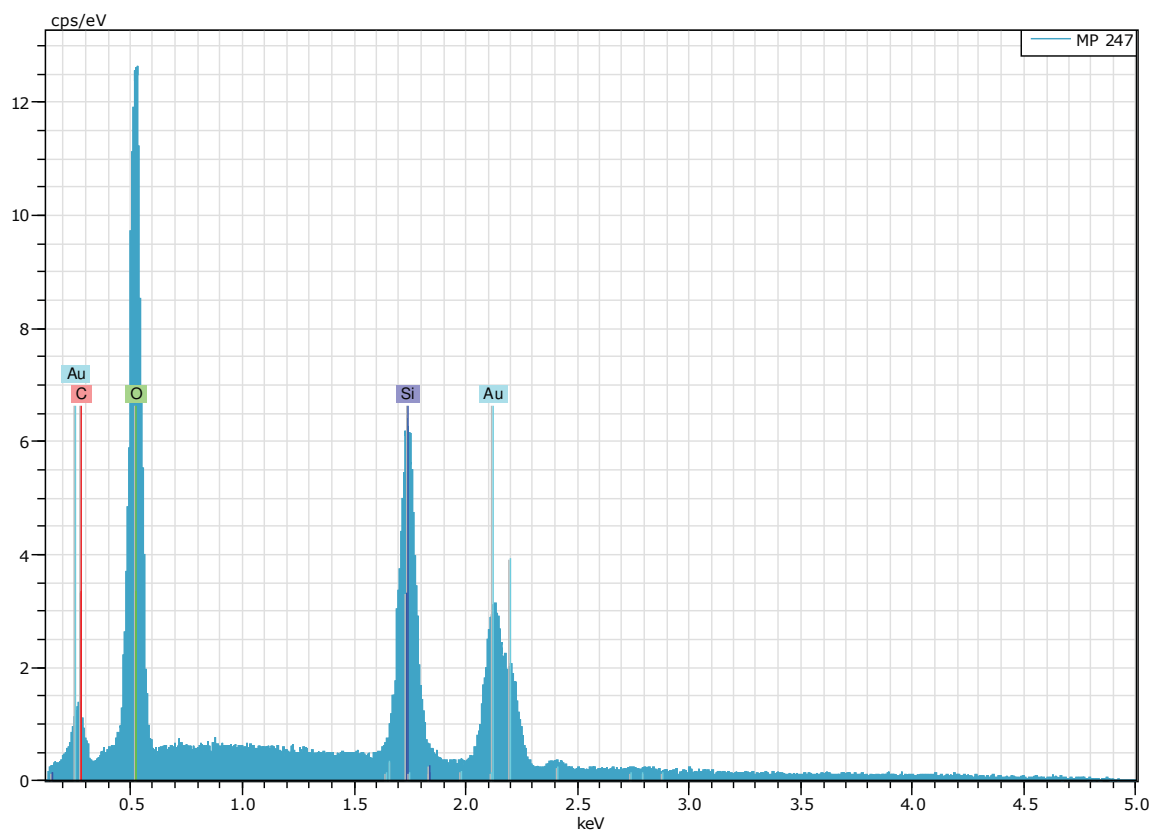


Abb. A15.1: Röntgenspektrum der SiO_x-Schicht bei 5kV Anregungsspannung

Tabelle A15.1. Quantifizierungsergebnisse des Röntgenspektrums der SiO_x-Schicht.

Spektrum: MP 247 SiO_x Schicht

El	OZ	norm. C [Gew. %]	Atom. C [At. %]	Fehler (3 Sigma) [Gew. %]
C	6	3,49	5,71	0,90
O	8	50,58	62,14	7,96
Si	14	45,93	32,15	2,96
Au	79	0,00	0,00	0,00
Summe:		100,00	100,00	

Tabelle A15.2. Stickstoffberücksichtigung bei Quantifizierung

Spektrum: MP 247

El	OZ	norm. C [Gew. %]	Atom. C [At. %]	Fehler (3 Sigma) [Gew. %]
C	6	3,50	5,73	0,91
N	7	0,02	0,03	0,03
O	8	50,53	62,08	7,95
Si	14	45,95	32,16	2,96
Au	79	0,00	0,00	0,00
Summe:		100,00	100,00	

Zusammenfassung: Die Probenpräparation geschah mittels Gold-Besputterung in zwei Stufen je 5 Minuten. Für das Sputtern werden geräteseitig 3 Angström pro Sekunde angenommen (etwa 3 nm Gold auf der SiO_x-Schicht). Mittels Monte-Karlo-Simulation für die EDX und der gemessenen Schichtdicke von 600 nm konnte die Eindringtiefe des Elektronenstrahls simuliert werden (**Abb. A15.2**).

Bei 5kV ist eine Röntgenanregung von Si noch möglich. Das gemessene Spektrum (**Abb. A15.1**) konnte mittels Esprit-Software von *Bruker* quantifiziert werden. Die Ergebnisse finden sich in **Tabelle A15.1** wieder. Das Gold wurde mittels Software „entfaltet“, also aus dem Ergebnis entfernt und für die Berechnung nicht berücksichtigt.

Hinweis: Beim Evakuieren zum Hochvakuum wird immer Kohlenstoff auf der Probe abgelagert. Auf jeder Probe lässt sich Kohlenstoff und Sauerstoff nachweisen. Weshalb eine Sauerstoff-Quantifizierung immer mit Vorsicht zu genießen ist. Hier ist der Fehler wirklich gering. Trotzdem ist diesem Wert nicht 100% zu vertrauen. Abweichungen bis zum zweistelligen Prozentbereich sind theoretisch möglich!

Tabelle A15.2 zeigt das Quantifizierungsergebnis bei Berücksichtigung von Stickstoff als (eventuell) vorhandenes Element. Die Nachweisgrenze des EDX liegt bei 0,1 %. Der ermittelte Wert ist ein Zehntel dessen, der Fehler ist drei mal so hoch wie der Messwert. In einem solchen Fall wird das Element als nicht vorhanden angenommen und nicht mit quantifiziert, da es das Ergebnis verfälscht.

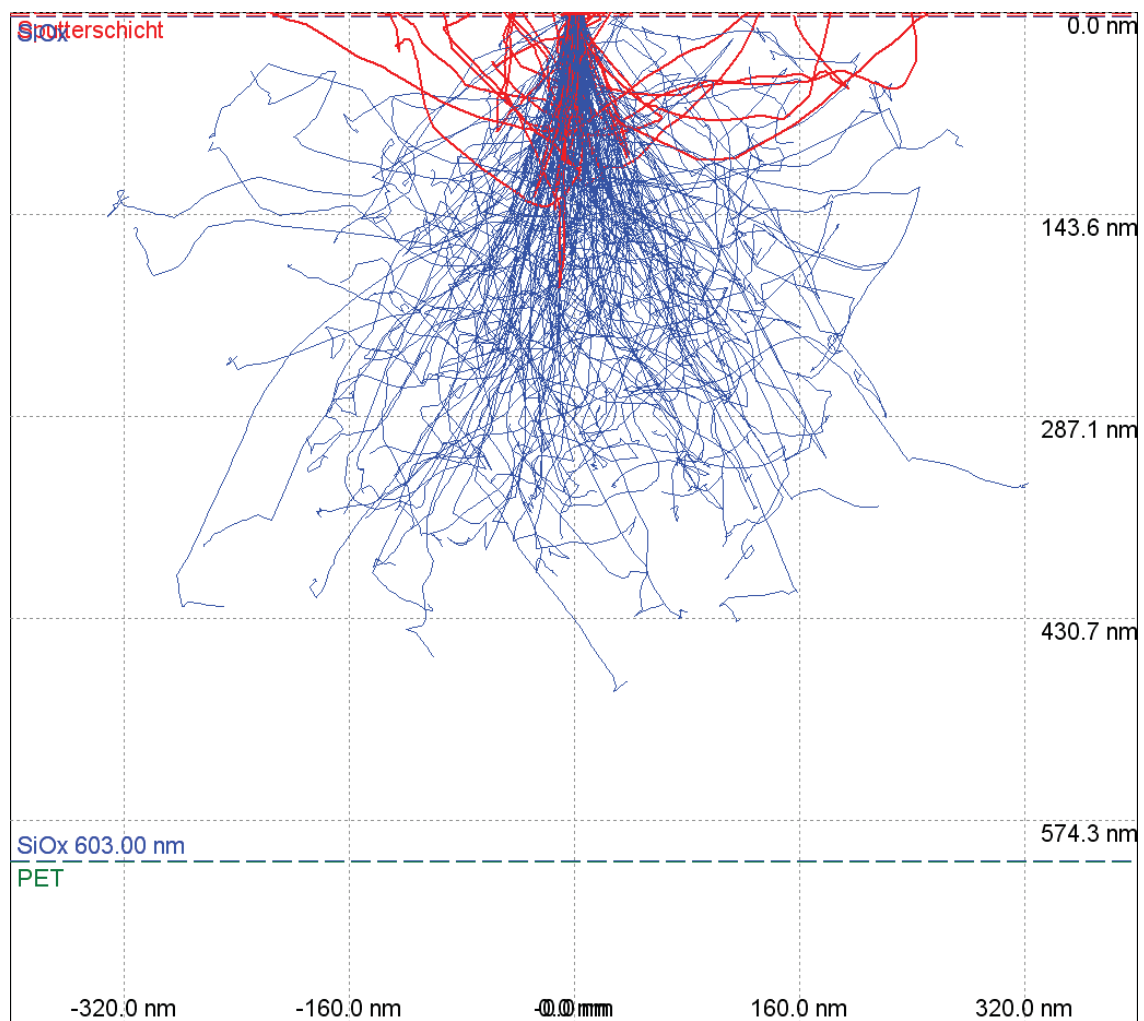


Abb. A15.2. Simulation der Anregungsbirne in der SiO_x beschichtete Probe bei 5kV

A16) DSC- und TGA- Untersuchungen

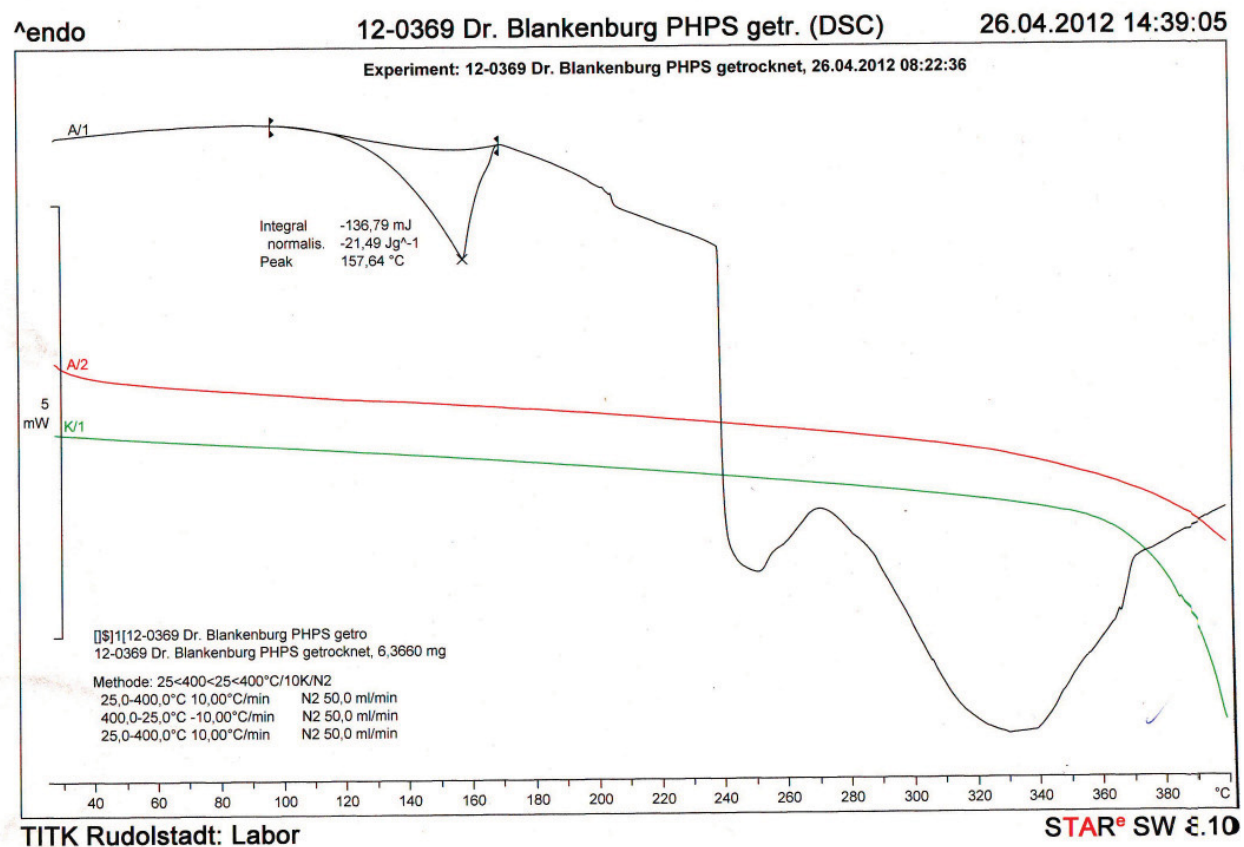
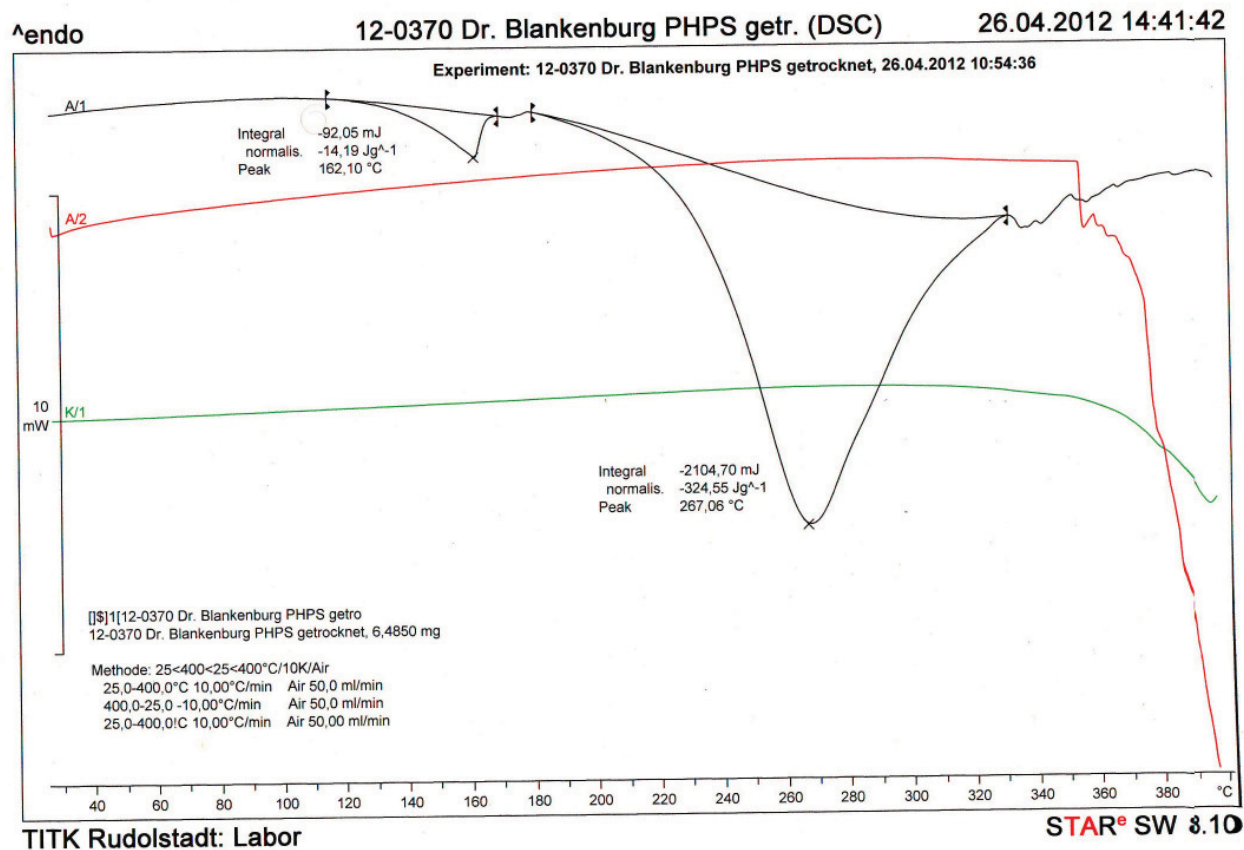
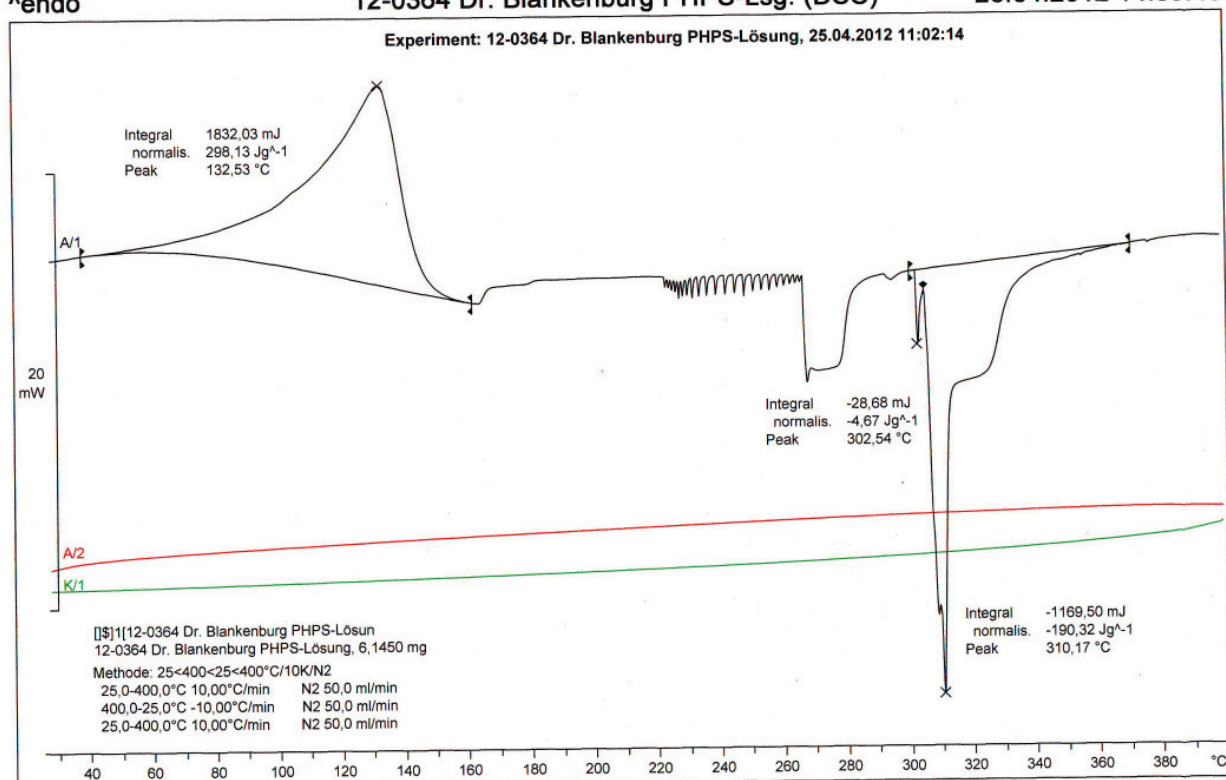


Abb. A16.1: DSC-Kurven: Vergleich der Konversion vorgetrockneten Rohmaterials mit Stickstoff (oben) und Sauerstoff (unten)

^endo

12-0364 Dr. Blankenburg PHPS-Lsg. (DSC)

26.04.2012 14:35:40



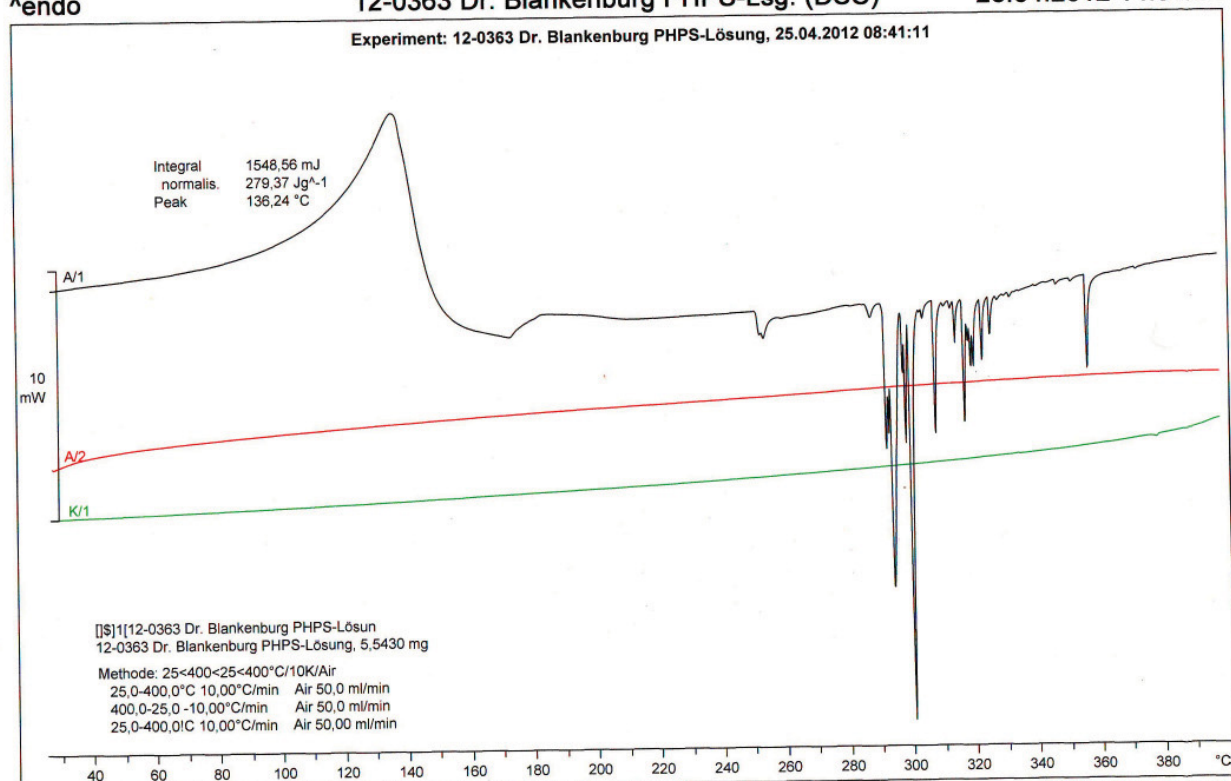
TITK Rudolstadt: Labor

STAR® SW 3.10

^endo

12-0363 Dr. Blankenburg PHPS-Lsg. (DSC)

26.04.2012 14:31:32



TITK Rudolstadt: Labor

STAR® SW 3.10

Abb. A16.2: DSC-Kurven PHPS auf Lösung frisch vor Messung aufgetragen mit Stickstoff (oben) und Luft (unten)

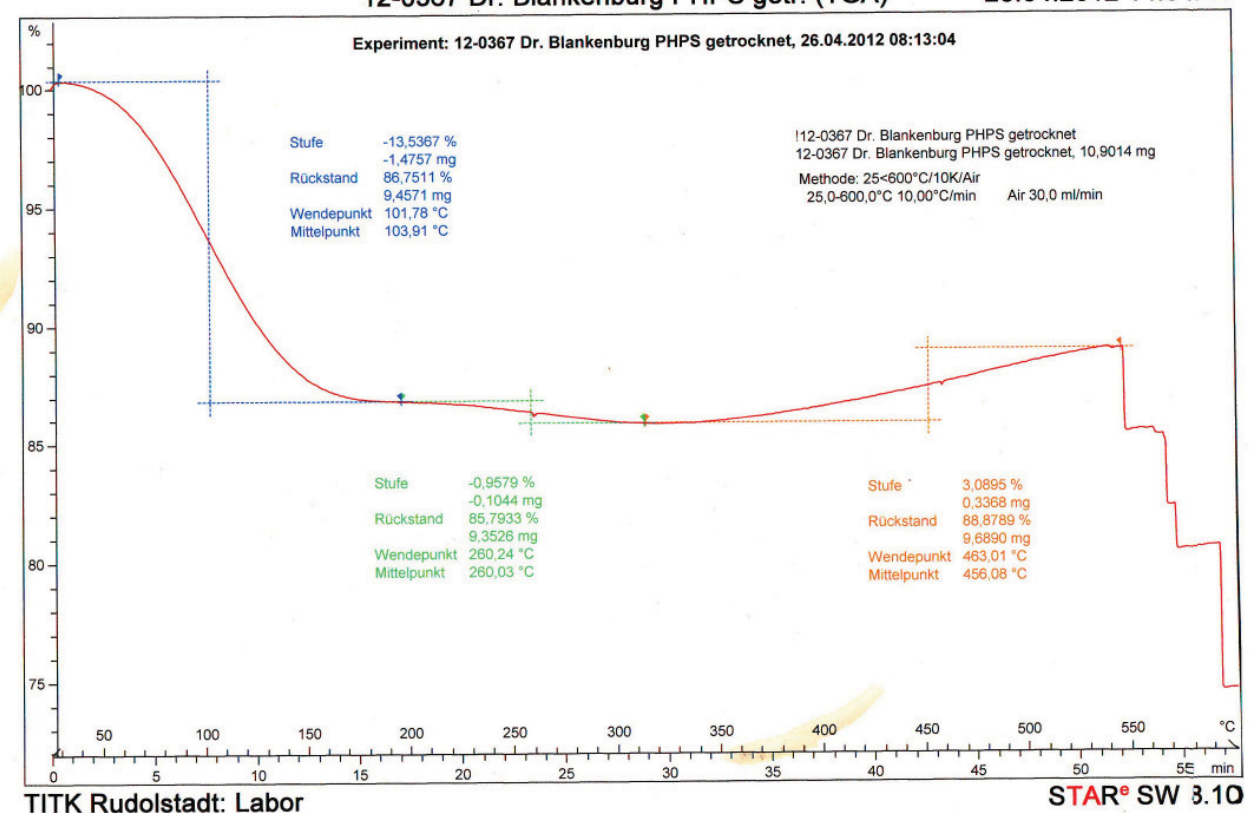
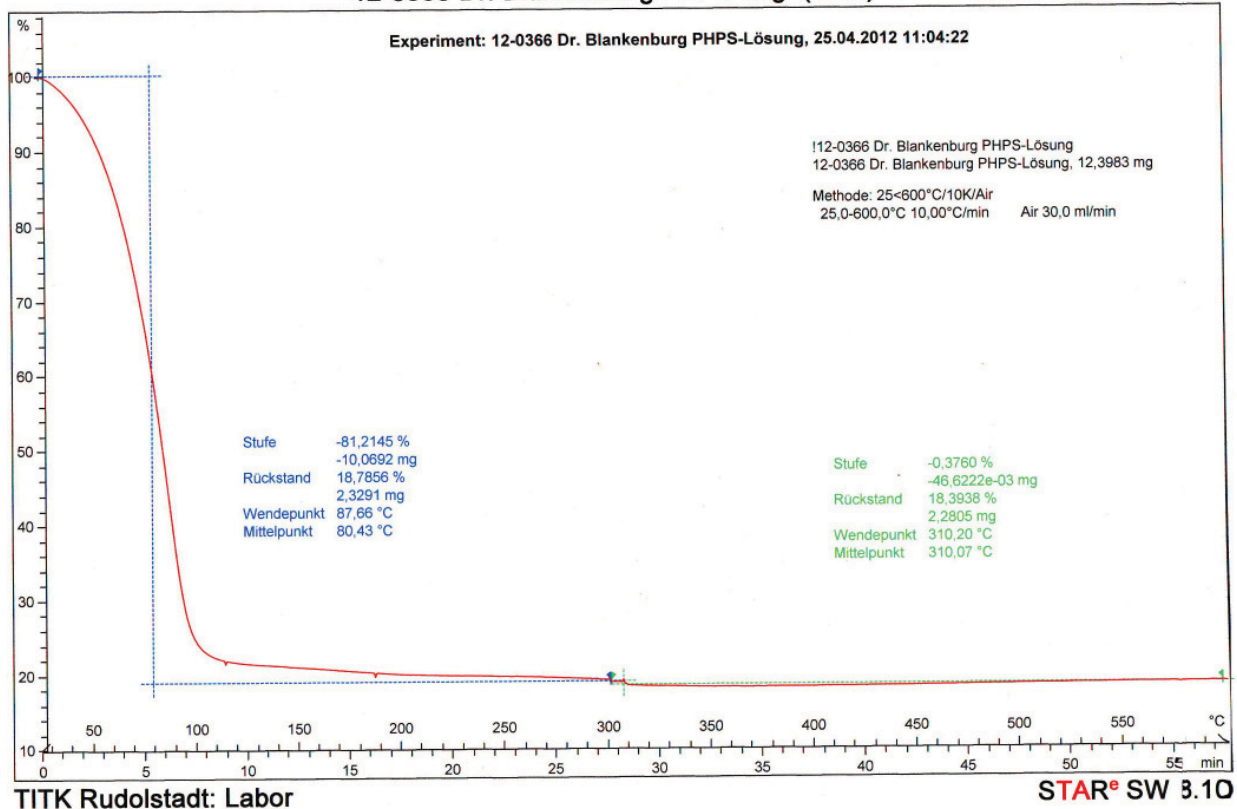
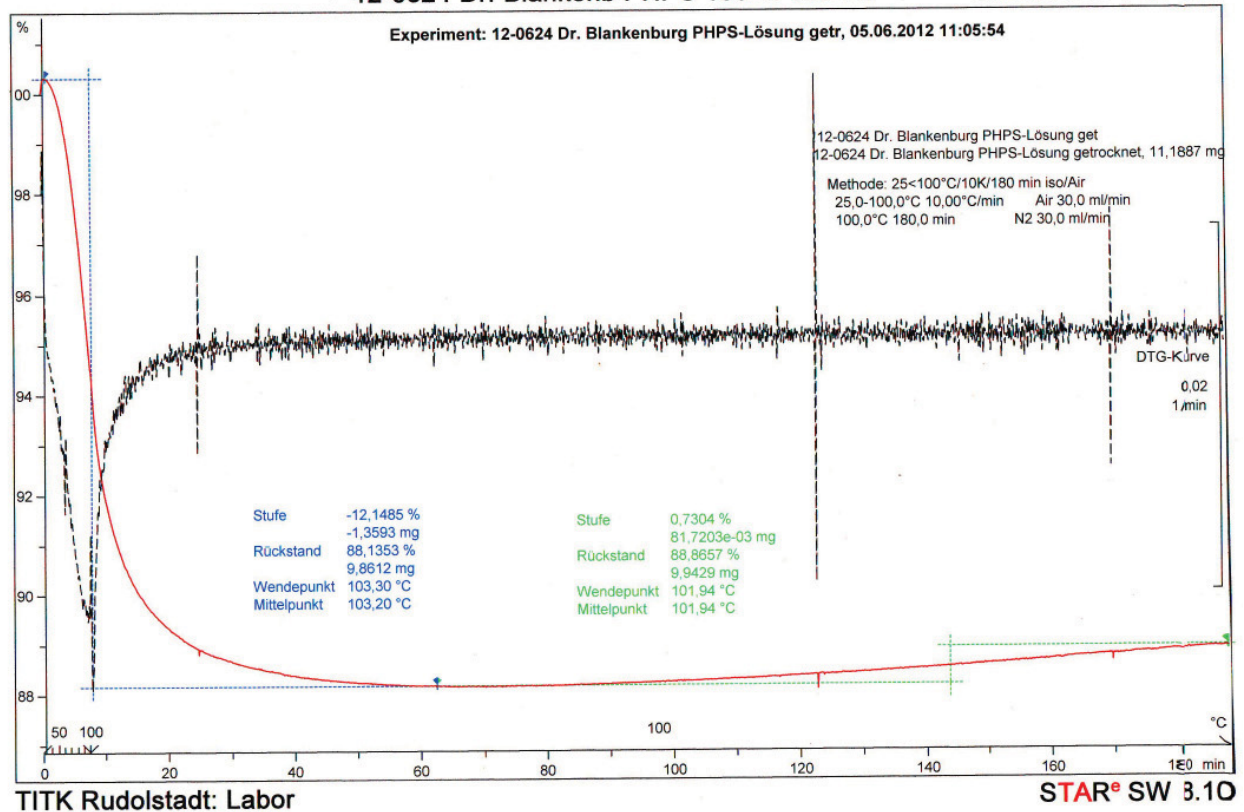


Abb. A.16.3: TGA-Kurven an Luft: Registrierung von Masseänderungen bei der PHPS-Trocknung und -Konversion: aus Lösung frisch appliziert (oben) und vorgetrocknetes Rohmaterial (unten)

12-0624 Dr. Blankenb PHPS 100°C 180' Air

05.06.2012 14:54:13



12-0626 Dr. Blankenb. PHPS 300°C 180' Air

06.06.2012 14:38:51

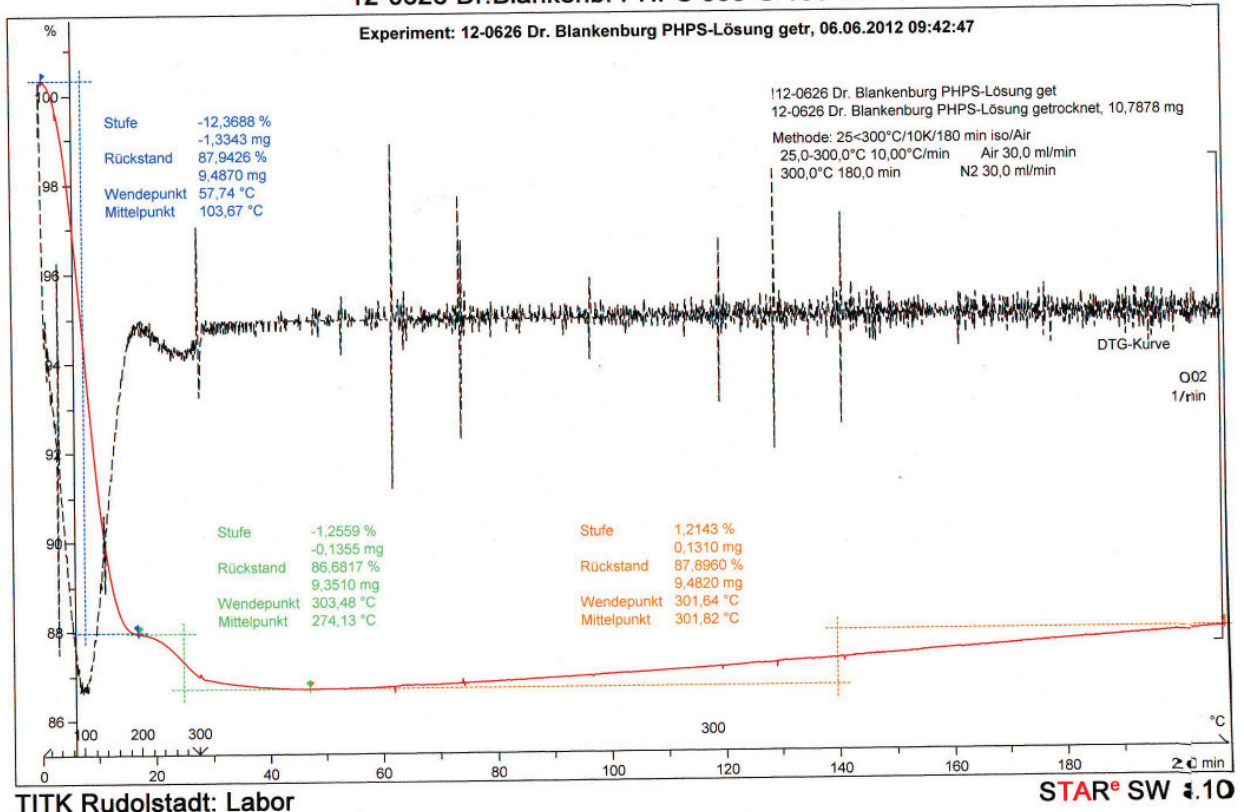
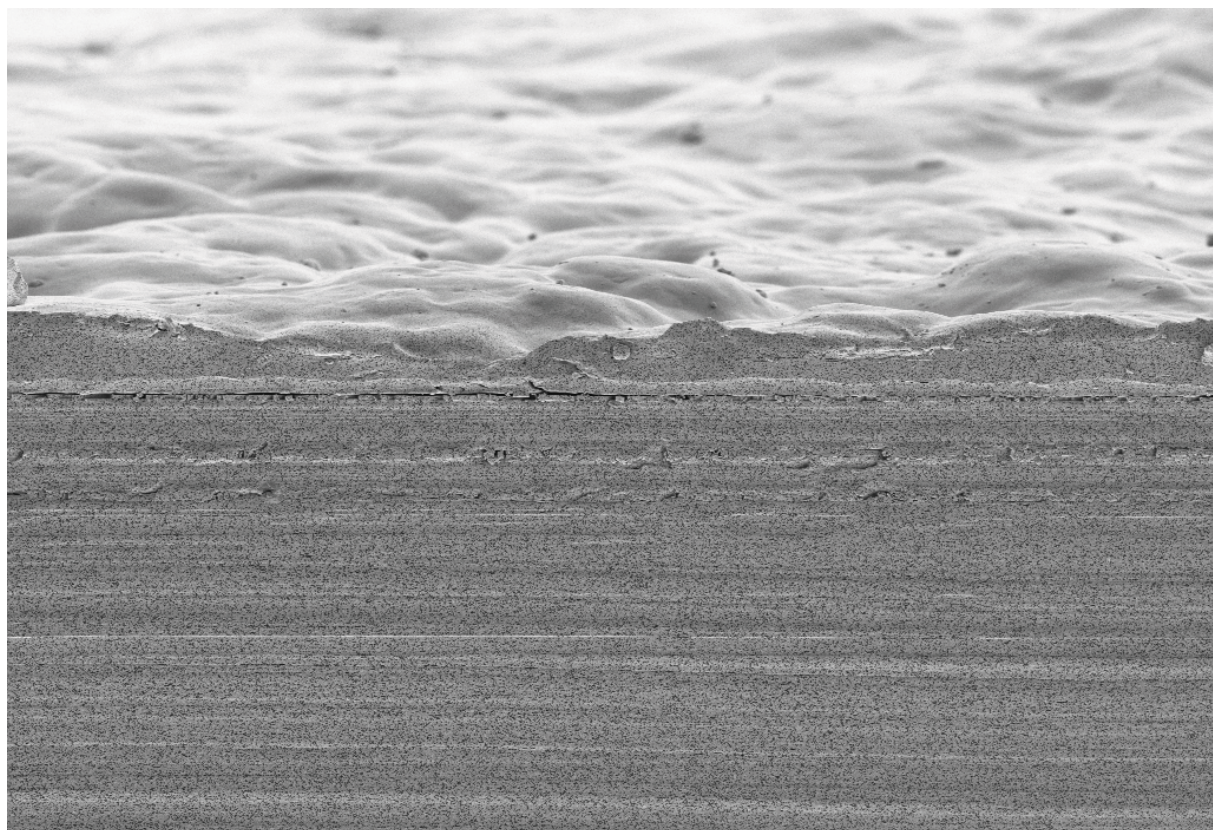
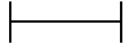


Abb. A16.4: TGA-Kurven an Luft: Registrierung von Masseänderungen bei der PHPS-Konversion vorgetrockneten Rohmaterials: 100 °C für 3 h (oben) und 300 °C für 3 h (unten)

A17) REM-Bilder SiOx20-10/PA – 5-Schichtsystem plus Spraycoating PA als Top-Layer



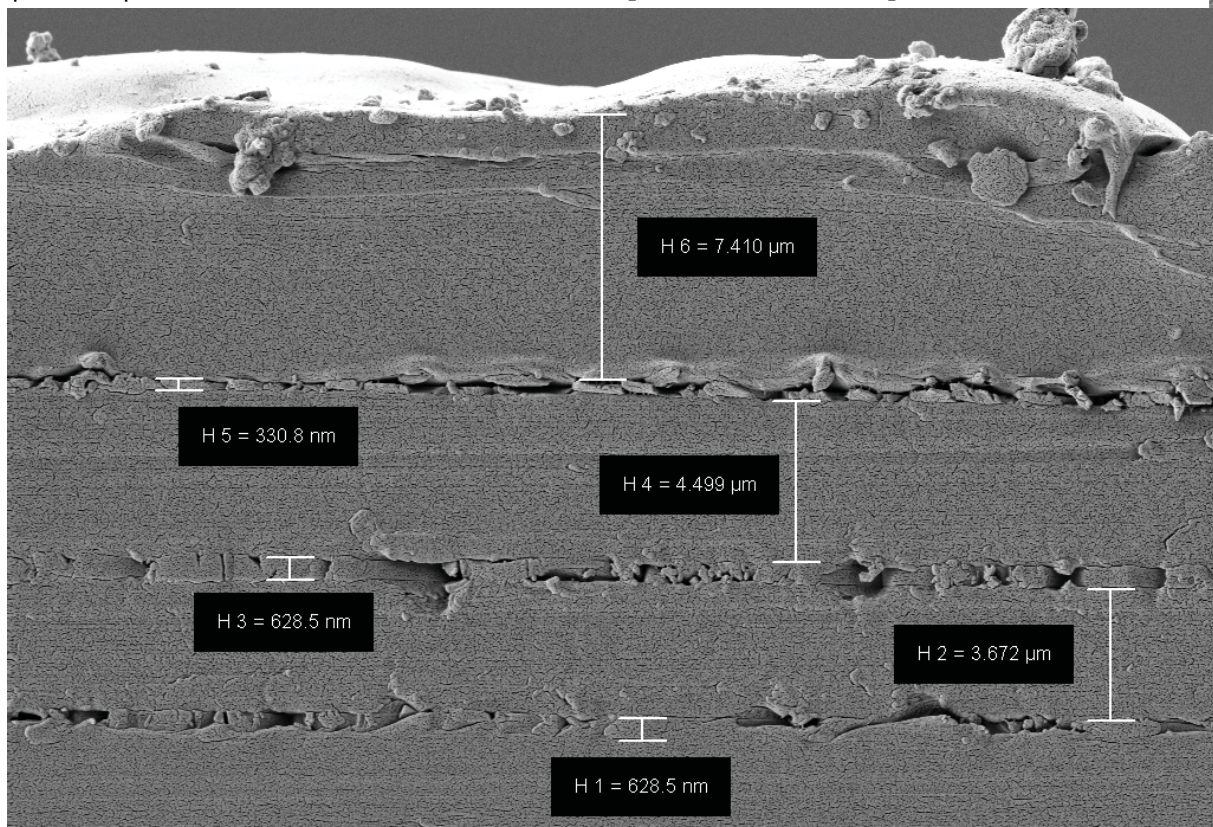
10 µm*



EHT = 2.00 kV
WD = 3.8 mm

Signal A = SE2
Mag = 2.50 K ×

Date :21 May 2014
Stage at T = 7.5 °



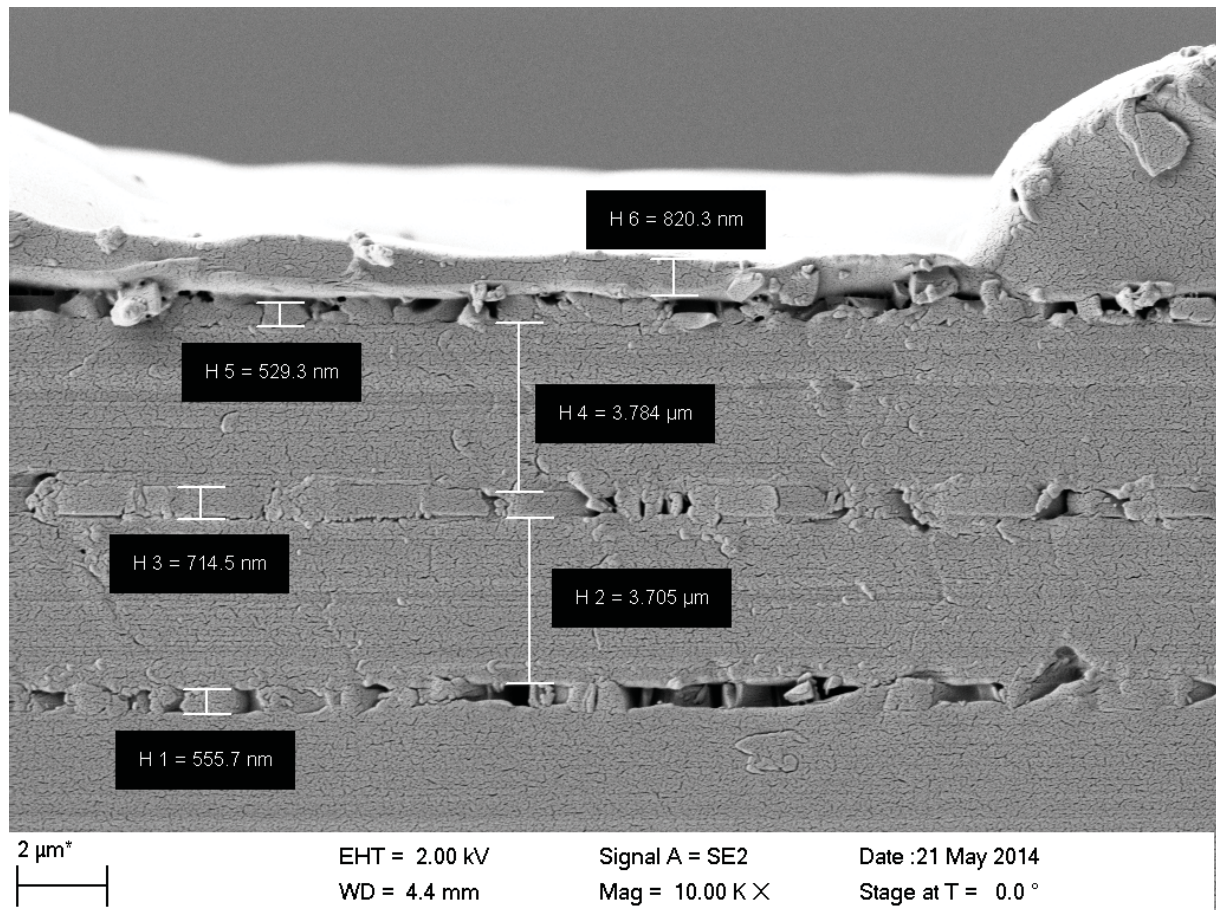
2 µm*



EHT = 2.00 kV
WD = 4.4 mm

Signal A = SE2
Mag = 8.00 K ×

Date :21 May 2014
Stage at T = 0.0 °



A18) Solarzellenprparation

- P3HT: PCBM 1:0,8 1,8 m% in Chlorbenzol
- vorstrukturierte ITO-Glassubstrate 5 x 5 cm 13 Ohm/square
- Reinigung: Seifen/fit-Wasser 5 min US, Dest. Wasser 5 min US, Methanol 5 min US Aceton 5 min US, Isopropanol 5 min 50 °C US
- Baytron Al4083, 5 min 150 °C
- Polymerauftrag ungetempert 900 rpm 3,5 min
- Manuelle Verschaltung der einzelnen Zellen auf dem Substrat
- 3 min 150 °C inert nach Al-Bedampfung

→ anschließend Verkapselung und Messung unter Standardbedingungen (AM1.5)

A19) Mechanische Belastungstest

Tabelle A19.1: Haftungstest an ausgewählten Proben

Bezeichnung	Gitterschnitt ^{a)}	Klebeband-Test (Tape- o.a. Tesa-Test) ^{b)}	
		abgelöste Fläche K1	abgelöste Fläche K2
SiOx20-R1	Gt 0	0 %	0 %
SiOx20-R2	Gt 0	0 %	0 %
SiOx20-R6	Gt 0	0-2 %	0-5%
SiOx20-R7	Gt 2-3	0 %	0 %
SiOx20-R9 ^{c)}	Gt 0	5 %	5%

^{a)} Gitterschnittprüfgerät CC 1000-1, mtv messtechnik, 1 mm Schneideabstand für 0-60 µm Schichtdicken nach DIN EN ISO 2409; ^{b)} nach DIN 58196-6, Schärfegrad K1 – 2-3 s Abzug; K2 ruckartig (weniger als 1 s); ^{c)} Risse bereits im unbehandelten Film; sehr spröder Film

Tabelle A19.2: Mechanische Belastung an ausgewählten Proben

Bezeichnung	Reibetest ^{a)}	Biegeversuch ^{b)}
SiOx20-R1	minimale Kratzspuren	keine Defekte
SiOx20-R2	einige Kratzer	winzige Risse
SiOx20-R6	keine Spuren	Ablösen der Schicht
SiOx20-R7	keine Spuren	keine Defekte
SiOx20-R9 ^{c)}	teilweise Ablösen der Schicht	Ablösen der Schicht

^{a)} Reibechtheit nach DIN EN ISO 105-X12, Crockmeter 100 Hübe trocken, 100 mm, Standard-Baumwolle; ^{b)} Dauerbiegeversuch in Anlehnung an DIN ISO 7854, Dynamisches Gummiprüfgerät, 1000 Biegungen; ^{c)} Risse bereits im unbehandelten Film; sehr spröder Film